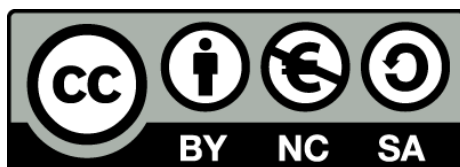


Estrategias de mejora de las propiedades funcionales del $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$

Xavier Vendrell Villafruela



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartirlqual 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartirlqual 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0. Spain License.**

Programa de Doctorat

Ciència i Tecnologia de Materials

**Estrategias de mejora de las
propiedades funcionales del
 $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$**

Xavier Vendrell Villafruela

Dra. Lourdes Mestres Vila, Professora Titular del Departament de Química
Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona

*Pertanyo a la llibertat
i no sóc de ningú més,
ningú em diu fes o desfés
ni m'entra cap veritat
si ella no m'ha tirat
el seu penúltim cartutx,
i no m'admet cap rebuig,
només faig lo que ella vol
i canto amb el rossinyol
“sóc esclau de lo que fuig”.*

Enric Casasses

Pertanyo a la llibertat

*La utopía está en el horizonte. Camino dos pasos, ella se
aleja dos pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá.
¿Entonces para que sirve la utopía?
Para eso, sirve para caminar*

Eduardo Galeano

Resumen

Los materiales piezoeléctricos más utilizados en una gran cantidad de aplicaciones son las cerámicas basadas en el titanato circonato de plomo (PZT). El PZT presenta unos coeficientes piezoeléctricos, una permitividad eléctrica y unos factores de acoplamiento electromecánicos excelentes. No obstante, el principal inconveniente de estos materiales recae en la elevada toxicidad del plomo y los problemas ambientales y de salud que provoca. Así, la comunidad científica se centra en la búsqueda de nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo.

La familia de materiales libres de plomo basados en el niobato de sodio y potasio (KNN) presenta unas propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas prometedoras. Este tipo de materiales son conocidos desde los años 1960, pero para poder utilizarlos industrialmente es necesario superar algunas dificultades, sobre todo, durante la síntesis y la sinterización. No obstante, se han logrado preparar cerámicas basadas en el KNN de alta calidad mediante la utilización de métodos de preparación complejos como el prensado en caliente o mediante *Spark Plasma Sintering*.

Recientemente, el interés por los materiales libres de plomo aumentó notablemente a raíz de las excelentes propiedades piezoeléctricas de las cerámicas basadas en el KNN dopadas con Li, Ta y Sb. Este sistema complejo despertó un elevado interés en la comunidad científica, ya que podría abrir una nueva vía para substituir los materiales piezoeléctricos basados en plomo. No obstante, es importante destacar que sólo se han estudiado un número limitado de dopantes que pueden influir en las propiedades funcionales de los materiales y, frecuentemente, los resultados obtenidos por distintos grupos de investigación son contradictorios. Por lo tanto, es necesario seguir investigando el efecto de distintos dopantes en las cerámicas de KNN. Asimismo, se debería tener en cuenta la toxicidad de los elementos introducidos en las cerámicas de KNN, sobre todo, cuando se encuentran en elevadas concentraciones, como por ejemplo, el litio, tántalo, antimonio o cobre.

Por lo tanto, el principal objetivo de esta tesis doctoral es investigar diferentes estrategias para desarrollar nuevos sistemas sencillos basados en el KNN. En este

trabajo se han estudiado y optimizado la preparación de cerámicas basadas en el KNN mediante métodos de síntesis que facilitan la obtención de cerámicas densas, estos métodos son, además, reproducibles y escalables a nivel industrial. En concreto, tanto el tamaño de partícula como la distribución del tamaño de partícula se han controlado en cada etapa de la síntesis, así, se ha logrado disminuir la temperatura de síntesis entre 100 °C y 200 °C, respecto a las temperaturas empleadas habitualmente en la preparación de cerámicas basadas en el KNN. Las densidades relativas de las cerámicas obtenidas son superiores al 96 %.

Se ha estudiado, también, el efecto de dopajes de tipo dador y de tipo aceptor, evaluando tanto el efecto de diferentes dopantes como su concentración. Mediante el dopaje se han mejorado tanto las propiedades dieléctricas como las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas preparadas. Se ha observado un incremento del 45 % del coeficiente piezoeléctrico d_{33} respecto al KNN puro para bajas concentraciones de dopante.

Las propiedades piezoeléctricas del sistema dopado con Li, Ta y Sb son comparables a las propiedades que presentan las cerámicas basadas en el PZT. Sin embargo, sus pérdidas dieléctricas y mecánicas son demasiado elevadas para poder utilizar éstas cerámicas en dispositivos de potencia. En este sentido, se han logrado disminuir las pérdidas dieléctricas y mecánicas modificando las condiciones de sinterización, así, las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera inerte son más estables que las sinterizadas bajo aire.

Finalmente, mediante un control exhaustivo de la estequiometría y la estabilidad de las soluciones precursoras, entre otros parámetros, se han podido preparar capas delgadas basadas en el KNN. Se ha logrado desarrollar un método de preparación de capas delgadas altamente orientadas de una manera reproducible y escalable industrialmente. Además, se ha podido confirmar la relación entre el grado de orientación de la capa y sus propiedades.

Palabras clave: libre de plomo, preparación, sinterización, dopaje aceptor y donador, no linealidad, capas delgadas

Resum

Els materials piezoelèctrics més utilitzats en una gran quantitat d'aplicacions són les ceràmiques basades en el titanat zirconat de plom (PZT). El PZT presenta uns coeficients piezoelèctrics, una permitivitat elèctrica i uns factors d'acoblament electromecànic excel·lents. No obstant això, el principal inconvenient d'aquests materials recau en l'elevada toxicitat del plom i en els problemes ambientals i de salut que provoca. Així, la comunitat científica es centra en la recerca de nous materials piezoelèctrics lliures de plom.

La família de materials ceràmics lliures de plom basats en el niobat de sodi i potassi (KNN) presenta unes propietats piezoelèctriques i ferroelèctriques prometedores. Aquest tipus de materials són coneguts des dels anys 1960, tot i que per a poder utilitzar-los industrialment és necessari superar algunes dificultats, sobretot, durant la síntesi i la sinterització. Això no obstant, s'han preparat ceràmiques d'alta qualitat basades en el KNN mitjançant mètodes de preparació complexes com ara el premsat en calent o mitjançant *Spark Plasma Sintering*.

Recentment, l'interès pels materials lliures de plom augmentà notablement arran de les excel·lents propietats piezoelèctriques de les ceràmiques basades en el KNN dopades amb Li, Ta i Sb. Aquest sistema complex despertà un elevat interès en la comunitat científica, ja que podria obrir una nova via per substituir els materials piezoelèctrics basats en el plom. Això no obstant, és important destacar que només s'han estudiat un nombre limitat de dopants que poden influir en les propietats funcionals dels materials i, sovint, els resultats obtinguts per diferents grups de recerca són contradictoris. Per tant, és necessari seguir investigant l'efecte de diferents dopants en les ceràmiques de KNN. Tanmateix, s'hauria de tenir en compte la toxicitat dels elements introduïts en les ceràmiques de KNN, sobretot, quan es troben en elevades concentracions, com per exemple, el liti, tàntal, antimoni o coure.

Per tant, el principal objectiu d'aquesta tesi doctoral és investigar diferents estratègies per desenvolupar nous sistemes senzills basats en el KNN. En aquest treball s'ha estudiat i optimitzat la preparació de ceràmiques basades en el KNN emprant mètodes

todes de síntesi que faciliten l'obtenció de ceràmiques denses, a més a més, aquests mètodes són reproduïbles i escalables a nivell industrial. En concret, tant la mida de partícula com la distribució de la mida de partícula s'han controlat en cada etapa de la síntesi, així, s'ha aconseguit disminuir la temperatura de síntesi entre 100 °C i 200 °C, respecte les temperatures emprades habitualment en la preparació de ceràmiques basades en el KNN. Les densitats relatives de les ceràmiques obtingudes són superiors al 96 %.

S'ha estudiat, també, l'efecte de dopatges de tipus donador i de tipus acceptor, avaluant-ne tant l'efecte de diferents dopants com la seva concentració. Mitjançant el dopatge s'han millorat tant les propietats dielèctriques com les propietats funcionals de les ceràmiques preparades. S'ha observat un increment del 45 % del coeficient piezoelèctric d_{33} respecte al KNN pur per a concentracions baixes de dopant.

Les propietats piezoelèctriques del sistema dopat amb Li, Ta y Sb són comparables a les propietats que presenten les ceràmiques basades en el PZT. Tot i això, les seves pèrdues dielèctriques i mecàniques són massa elevades com per poder utilitzar aquestes ceràmiques en dispositius de potència. En aquest sentit, s'han aconseguit disminuir les pèrdues dielèctriques i mecàniques modificant les condicions de sinterització, així, les ceràmiques sinteritzades sota atmosfera inert són més estables que les sinteritzades sota aire.

Finalment, mitjançant un control exhaustiu de la estequiometria i l'estabilitat de les solucions precursors, entre d'altres paràmetres, s'han aconseguit preparar capes primes basades en el KNN. S'ha aconseguit desenvolupar un mètode de preparació de capes primes altament orientades d'una manera reproduïble i escalable industrialment. A més a més, s'ha pogut confirmar la relació entre el grau d'orientació de la capa i les seves propietats.

Paraules clau: lliure de plom, preparació, sinterització, dopatge acceptor i donador, no linealitat, capes primes

Abstract

Piezoelectric and ferroelectric materials are used in a wide range of applications, and lead zirconate titanate (PZT) ceramics are the most used piezoelectric materials. PZT shows high piezoelectric coefficients, electric permittivity and coupling factors. However, environmental and health problems arising from the toxicity of lead have driven scientists around the world to search for lead-free piezoelectric materials.

The family of lead-free ceramics showing the most promising piezoelectric and ferroelectric properties is based on potassium and sodium niobate (KNN). Although the KNN based materials have been investigated since 1960s, the use of this type of ceramics presents a number of challenges, especially during the synthesis and sintering. Complex and non scalable processes, such as hot pressing and spark plasma sintering, are needed to produce high quality KNN ceramics.

A few years ago, the interest in lead-free ceramics increased substantially when Li, Ta and Sb dopants greatly improved the piezoelectric properties of KNN ceramics. These complex compositions are potentially a new generation of environmentally safer piezoelectric materials. However, it is important to note that a limited number of dopants have been investigated thus far and that the results obtained for a particular dopant are usually contradictory. Therefore, it is necessary to continue investigating the effect of dopants in KNN ceramics. Furthermore, the toxicity of the different elements that are used should be taken into account, mainly when high concentrations of new elements (e.g. lithium, tantalum, antimony, copper) are substituted in KNN ceramics.

Hence, the principal goal of this thesis is to explore different strategies to develop new and simple systems based on KNN ceramics, rather than further complicate the existing complex system. The processing of pure and modified KNN ceramics has been studied and optimized so that the reproducibility and scalability of the synthesis methods can be controlled, which facilitates the creation of high density ceramics using normal processing methods. In particular, the particle grain size and particle size distribution have been controlled by all synthesis steps, and as a con-

sequence, the synthesis temperature has been reduced by 100-200 °C. The densities of the so-obtained ceramics are higher than 96% for all single phase ceramics.

The effect of donor and acceptor dopants has been studied, focusing on the effect of different dopants and of their concentration. The dielectric and functional properties of the KNN based ceramics have been improved when doping. Even by low amounts of dopants the piezoelectric coefficient can be increased by 45 % with respect to pure KNN.

Although the piezoelectric properties of complex KNN-based systems are comparable to those of PZT based ceramics, their dielectric and mechanical losses at room temperature are too high to be used in power devices. Consequently, the dielectric and mechanical losses have been improved by modifying the sintering conditions. Ceramics sintered in an inert atmosphere are more stable than those sintered in air.

Finally, the processing of KNN-based thin films has been successfully achieved by controlling the stoichiometry and the stability of the precursor solutions, among others. Consequently, a reproducible and scalable method has been developed to obtain highly oriented KNN based thin films. Moreover, the relationship between the orientation degree and the properties of the films is confirmed in this thesis.

Keywords: lead-free, processing, sintering, acceptor-donor doping, non-linearity, thin films

Agraïments

El treball que presento en aquesta memòria de tesi ha estat realitzat durant aproximadament quatre anys. Durant aquests anys m'he mogut per arreu, he recordat llengües que tenia oblidades, he conegut i he pogut parlar amb gent diversa, però sobretot he après més del que em podia imaginar.

En primer lloc, el meu més sentit agraïment per a la persona que m'ha iniciat en aquest viatge, la meva directora de tesi, la Dra. Lourdes Mestres Vila. No només vull agrair-te l'oportunitat que m'has donat de poder arribar fins aquí, sinó, també per haver dipositat tota la confiança en mi durant aquests anys. Agrair-te haver-me ensenyat que la millor manera d'avançar és col·laborant i cooperant amb les persones que tenim al voltant, que el treball en equip, entre amigues, produeix més que els caòtics esforços individuals i que els errors ens fan seguir endavant. Amb persones com tu, em comprometo al que sigui, ja que amb tenir-les al meu costat em dono per ben retribuït.

Vull dedicar també un sincer agraïment al Dr. José E. García i al Dr. Diego A. Ochoa, de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, per ensenyar-me molts dels fenòmens que apareixen en aquesta memòria de tesi. Gràcies per la vostra paciència i perseverança, però sobretot, per dedicar-me el vostre temps, sense el vostre suport tampoc hagués arribat fins aquí. Espero que l'estreta col·laboració que tenim ens segueixi unint.

En els darrers anys he tingut l'oportunitat de treballar de ben a prop amb persones d'arreu, sense elles aquest treball hagués quedat coix, per això agraeixo la dedicació dipositada en mi pel Dr. Guilhem Dezanneau i el Sr. Xavier Bril de l' *Ecole Centrale de Paris* durant la meva estada de quatre mesos a Paris. Tot i les dificultats inicials mai vàreu perdre el somriure i juntes aconseguirem superar tots els entrebancs.

En aquest mateix sentit vull agrair al Dr. Oscar Raymond Herrera, al Dr. Jesús M. Siqueiros Beltrones i al Sr. Pedro Casillas Figueroa de la *Universidad Nacional Autónoma de México* la seva dedicació i ajuda durant el mes que vaig compartir amb vosaltres. Des d'aquí una especial abraçada pel Pedro, la Sandra i el nouvingut Mateo, espero retrobar-vos aviat.

No puc oblidar tampoc al Professor José Francisco Fernández Lozano, al Dr. Miguel A. Rodríguez i al Dr. Fernando Rubio Marcos de l' *Instituto de Cerámica y Vidrio* del *CSIC*, que han compartit els seus coneixements per poder seguir endavant i han dedicat part del seu temps en mi. Espero poder treballar amb vosaltres de nou.

Vull agrair també al Professor Emilio Morán i al Dr. David Ávila, de la *Universidad Complutense de Madrid*, la seva ajuda, laboriositat i paciència en un àmbit que em venia de nou i m'era molt llunyà.

Abans de continuar, haig de recordar que una muntanya no només està constituïda per pedres grans i pesades, sinó que també per pedres petites i lleugeres, i que totes són igual d'importants per aguantar la muntanya. Així doncs, us vull agrair especialment a totes vosaltres, grans o petites, haver-me ajudat a construir el que sóc.

Gràcies a totes vosaltres per compartir jocs, corredisses i riures des de ben petites. També a vosaltres que ens hem conegut de no tant petites i hem compartit cels, muntanyes, mars, rius, abraçades i somriures, m'heu ensenyat a compartir el que no tinc com heu fet vosaltres amb mi. Us vull a prop per seguir compartint i lluitant juntes, sobretot sabent que els nostres somnis són els seus malsons.

A vosaltres, que hem conegut i descobert juntes coses que ni ens imaginàvem, que ens hem abraçat per descobrir nous mons, que hem cuidat les unes de les altres i ens hem donat la mà quan hem tingut por de seguir endavant, un més que sentit agraïment per compartir-ho tot i donar-me la mà per anar a contracorrent.

Per acabar, un agraïment majúscul a vosaltres, a les que encara hi sou i a les que ja no hi sou, perquè fins i tot abans de néixer i abans de tenir nom ja m'estimàveu incondicionalment. També a les que sense que haguéssiu nascut i sense tenir nom ja us estimava, a totes vosaltres, us tindré sempre amb mi.

Índice general

Resumen	v
Resum	vii
Abstract	ix
Agraïments	xi
1. Introduction	1
1.1. Piezoelectric and Ferroelectric Materials	2
1.1.1. Structure-Property Relationship	2
1.1.2. Perovskite Structure	6
1.2. Lead-based or Lead-free Piezoelectric Ceramics?	7
1.3. Lead-free Sodium Potassium Niobate	10
1.3.1. KNN-based Ceramics	11
1.3.2. KNN-based Thin Films	14
1.4. Problems and Goals	18
1.5. Thesis Outline	20
2. Preparación de cerámicas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$	23
2.1. Introducción	23
2.2. Síntesis del $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y derivados	24
2.2.1. Homogeneización del tamaño de partícula	24
2.2.2. Mezcla y homogeneización	27
2.2.3. Calcinación	28
2.2.4. Molturación del polvo calcinado	32
2.3. Sinterización	33
2.4. Resumen	37

3. Dopaje en la posición A de la perovskita de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$	39
3.1. Introducción	39
3.2. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-La	40
3.2.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	40
3.2.2. Análisis microestructural (SEM y TEM)	45
3.2.3. Propiedades dieléctricas	49
3.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	54
3.3. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-Ln	56
3.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	56
3.3.2. Análisis microestructural (SEM)	60
3.3.3. Propiedades dieléctricas	61
3.3.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	65
3.4. Resumen	67
4. Dopaje en la posición B de la perovskita de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$	69
4.1. Introducción	69
4.2. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-Yb	70
4.2.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	70
4.2.2. Análisis microestructural (SEM)	79
4.2.3. Propiedades dieléctricas	80
4.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	85
4.3. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-M	86
4.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	86
4.3.2. Análisis microestructural (SEM)	95
4.3.3. Propiedades dieléctricas	97
4.3.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	101
4.4. Resumen	104
5. Efecto de la atmósfera de sinterización en el KNL-NTS	107
5.1. Introducción	107
5.2. Caracterización de las cerámicas sinterizadas bajo aire sintético, O_2 y Ar	109
5.2.1. Análisis estructural (DRX)	109
5.2.2. Análisis microestructural (SEM)	110
5.2.3. Propiedades dieléctricas	114
5.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas	118
5.3. Resumen	121

6. Preparación y caracterización de capas delgadas basadas en el KNN	123
6.1. Introducción	123
6.2. Síntesis y caracterización de la solución precursora	125
6.2.1. Optimización de los parámetros de síntesis	125
6.3. Preparación y caracterización de capas delgadas	130
6.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)	131
6.3.2. Análisis microestructural (SEM y AFM)	137
6.3.3. Propiedades eléctricas, dieléctricas y ferroeléctricas	140
6.4. Resumen	146
7. Summary	149
7.1. Preparation of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -based Ceramics	150
7.2. A-site doping on $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics	152
7.2.1. Characterization of KNN-La-based Ceramics	152
7.2.2. Characterization of KNN-Ln-based Ceramics	155
7.3. B-site doping on $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics	157
7.3.1. Characterization of KNN-Yb-based Ceramics	157
7.3.2. Characterization of KNN-M-based Ceramics	163
7.4. Sintering Atmosphere Effect on KNL-NTS	167
7.5. Preparation and Characterization of KNN-based Thin Films	171
7.5.1. Synthesis of the Precursor Solution	171
7.5.2. Preparation and Characterization of Thin Films	172
8. Conclusions and perspectives	177
Bibliografía	179
A. Técnicas experimentales	197

1. Introduction

Piezoelectric materials are currently used in a wide range of applications, including motors, printing machines, micropositioning machines, atomic force microscopes and filters in mobile phones [1,2]. Owing to their effective piezoelectric coefficients, high dielectric permittivity, high coupling factors, and the presence of lead-based compounds, such as lead zirconate titanate, they are the most commonly used piezoelectric ceramics [3].

The main disadvantage of lead-based ceramics is that they have a highly toxic levels of lead. Processing lead-based ceramics, for example through synthesis and sintering processes, hard machining and recycling, causes lead to be released into the environment. Indeed, it is widely reported that even low levels of lead exposure can have numerous adverse effects on human health and the environment [4,5]. As a result, in 2003, the European Union opted to officially class lead zirconate titanate as a hazardous substance [6,7]. Nevertheless, as there are no lead-free replacements for lead zirconate titanate, the material is exempt from a ban on its use in medical and electronic applications. However, it is important to note that this decision is reviewed periodically.

In recent years, extensive research has focused on the development of alternative lead-free piezoelectric materials to substitute the use of lead zirconate titanate ceramics. The family of sodium potassium niobate materials is one of the most promising lead-free piezoelectric materials.

Some concepts are briefly presented below to better understand the characteristics and the properties that describe the sodium potassium niobate materials.

1.1. Piezoelectric and Ferroelectric Materials

During the last few years of the XIX century, Jacques and Pierre Curie published their initial research into piezoelectricity [8–10]. They described the production of electricity by applying mechanical stress on a variety of different materials. This conversion of mechanical stress into electrical energy is known as the direct piezoelectric effect. The reverse effect, caused by the application of an electrical field, is known as the inverse piezoelectric effect.

While the discovery of the piezoelectric effect facilitated the development of new applications, such as sonar piezoelectric devices – used during the World War I and coined by Paul Langenvin [11] –, one of the greatest breakthroughs in this field was the discovery of lead zirconate titanate solid solutions by B. Jaffe and co-workers in 1954 [12]. Since then, this finding has facilitated the development of numerous applications based on piezoelectric materials. As a result, lead zirconate titanate, also known as PZT, is the most widely used piezoelectric material.

1.1.1. Structure-Property Relationship

Piezoelectric materials are a family of both organic and inorganic materials that can convert mechanical stress into electric charge, and vice versa. All piezoelectric materials are non-centrosymmetric, meaning that mechanical stress can induce dielectric dipole moments. Additionally, because all piezoelectrics are dielectrics, they are therefore electrical insulators.

In some piezoelectrics, pyroelectric materials, dipoles can be created when they are heated or cooled, even in the absence of an external field. Additionally some pyroelectrics exhibit spontaneous electric polarization that can be switched by an electric field or stress. Accordingly, all ferroelectric materials are pyroelectric and can be considered piezoelectric materials.

Piezoelectric, pyroelectric and ferroelectric behaviours are related to the crystalline structure of the materials and thus the crystal symmetry exerts influence on the symmetry of the physical properties. This notion was expressed by Neuman’s principle: *“the symmetry elements of any physical property of a crystal must include all the symmetry elements of the point group of the crystal”* [13]. This phenomenon was generalized to physical phenomena by Pierre Curie in 1894 [14]. He stated: *“the asymmetry of the effects must pre-exist in the causes”*, and *“the effects may be more*

symmetric than the causes". Thus, in a piezoelectric material, mechanical stress induces polarization, which is a directional property, meaning the material must be non-centrosymmetric.

From a crystallographic perspective crystals can be classified into 32 point groups, only 21 of which are non-centrosymmetric. In 20 of these groups, an electric dipole is generated when a mechanical stress is applied to them; in other words, these 20 groups are piezoelectric. Only 10 of them have polar axis and thus permanent polarization can be observed in the absence of an electric field or mechanical stress, making them pyroelectrics. Additionally, polar materials can have ferroelectric properties.

There is no crystallographic distinction between a pyroelectric-ferroelectric material and a pyroelectric non-ferroelectric material. The relationship between crystallographic point groups and the piezoelectric and pyroelectric properties is shown in Figure 1.1. It should be noted that space group 432 is not piezoelectric, although it is non-centrosymmetric.

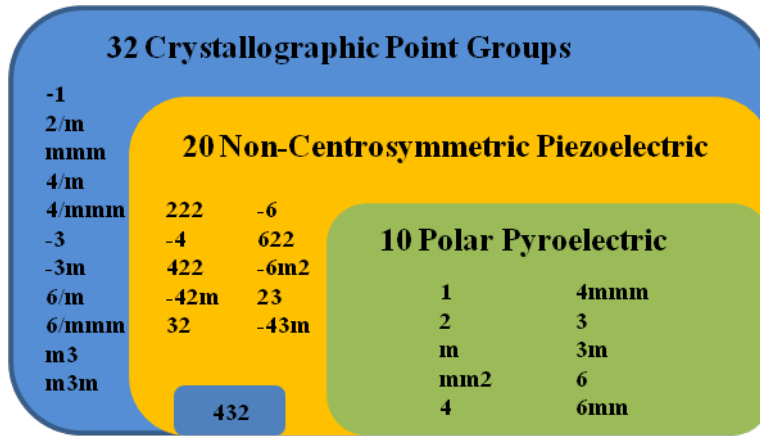


Figure 1.1.: Relationship between crystallographic point groups and piezo-pyroelectric behaviour.

As mentioned before, when applying an external electric field to a ferroelectric material, spontaneous electric polarization is induced. In addition, ferroelectric materials retain some residual polarization after an applied electric field has been switched off. In contrast with normal dielectric materials, ferroelectric materials show a non-linear relationship between polarization and the electric field applied, as shown in Figure 1.2.

When the intensity of the electric field is increased, ferroelectric materials exhibit a saturation polarization, P_s , at high field strength. They also retain a remnant

polarization, P_r , when the electric field is reduced to zero after saturation, and when an electric field is applied in the opposite direction, the polarization vector is reversed, which is usually known as switching. The coercive field, E_c , is the electric field required to reduce the polarization to zero.

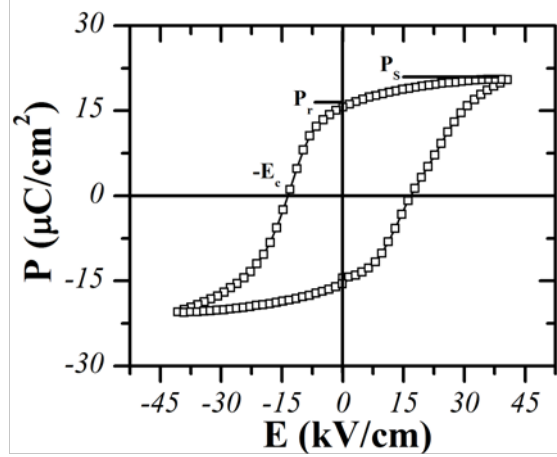


Figure 1.2.: *Hysteresis loop of a sodium potassium niobate based ferroelectric material.*

A ferroelectric state is usually observed at low temperatures, but not at high temperatures when there is no spontaneous polarization. The temperature at which ferroelectric properties are lost is referred to as the ferroelectric Curie temperature, T_c . Above this temperature the material becomes non-ferroelectric, i.e. paraelectric.

Above, T_c , ferroelectric materials still show high dielectric constants, or relative permittivity, ϵ' , and the relative permittivity follows the Curie-Weiss law, Equation 1.1:

$$\epsilon' = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (1.1)$$

Where C is the Curie constant and θ the Curie-Weiss temperature. Typically, T_c and θ coincide or differ by only a few degrees, and thus, the relative permittivity shows high values and trends to ∞ , Figure 1.3.

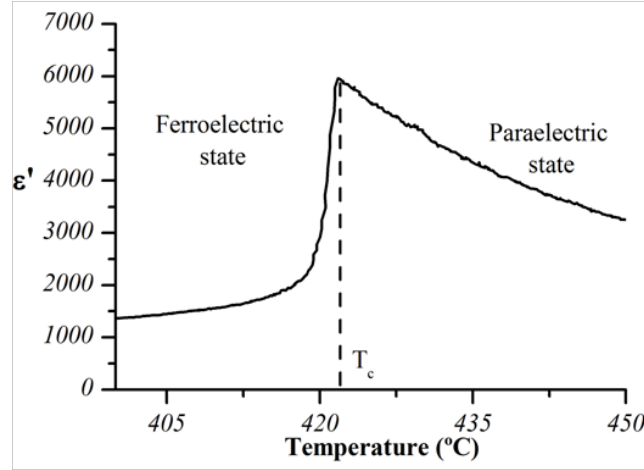


Figure 1.3.: Dependence of the relative permittivity with temperature of a ferroelectric material based on sodium potassium niobate material.

As Figure 1.3 shows, relative permittivity has a maximum value roughly at the point of transition from a ferroelectric phase to a paraelectric phase. Some of the factors on which relative permittivity values depend include: the porosity of the sample, the presence of secondary phases, the level of inhomogeneity, defects, grain size, and material conductivity [15]. The development of relative permittivity as a function of temperature can also result in different shapes.

The shape observed in Figure 1.3 corresponds to a *normal* phase transition, but in some materials the ϵ' versus T shows a particularly broad peak, this dielectric behaviour is called, *diffuse* phase transition, or *DPT*. Moreover, some materials show a frequency dependence, and usually large broad peak, when analyzing the relative permittivity in function of temperature. When this behaviour is observed, the materials are described as *relaxor* materials, (see Figure 1.4).

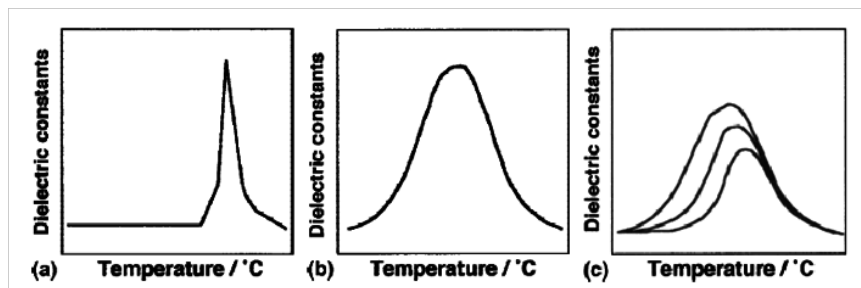


Figure 1.4.: Schematic diagram of dielectric behaviours for barium titanate zirconate ceramics with (a) the “normal” phase transition, (b) the “diffuse phase transition”, and (c) the “relaxor” phase transitions [16].

1.1.2. Perovskite Structure

Perovskite, which has the chemical composition ABO_3 , is one of the most versatile crystalline structures. The name *perovskite* comes from a mineral discovered in the Ural mountains in Russia, by Gustav Rose in 1839, which was named by a mineralogist called Lev Perovski. It is made of calcium and titanium oxide, CaTiO_3 , and has a cubic structure. Perovskite's structure can accept a huge variety of substitutions. Sodium, potassium, lead, lithium and lanthanides are some of the elements that can occupy the A site position of the perovskite, while almost all transition metals can occupy the B site of perovskite. Furthermore, oxygen can be substituted by fluorine, chlorine or bromine [17].

A representation of an ideal oxide with perovskite structure is shown in Figure 1.5. The structure is a network of corner-linked oxygen octahedron with small cations in the octahedral holes (A-site), and larger cations in the dodecahedral holes (B-site). An alternative way, is shown in Figure 1.5 (a), in which cation A occupies the cube body centre and the corner positions are occupied by B cations, while oxygen ions occupy the cube edge centres. Perovskite can also be described as a cubic close-packet of A cations and O^{2-} , Figure 1.5 (b).

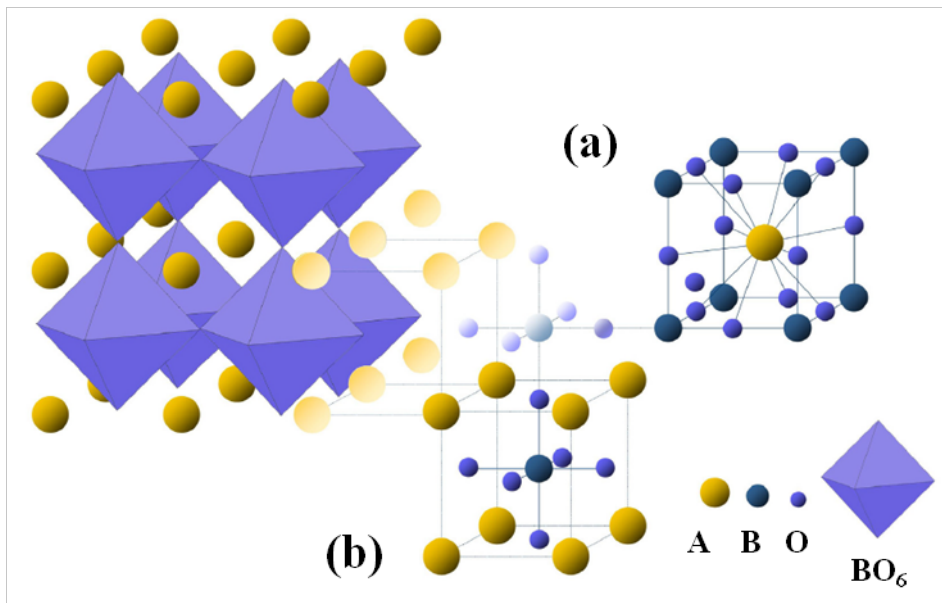


Figure 1.5.: Different representations of a perovskite structure. With A ion situated in the centre of the cube (a), or with B ion situated in the centre of the cube (b). It is also shown the three-dimensional union of a BO_6 octahedra.

However, only a few compounds have an ideal cubic structure at room temperature. Most compounds with perovskite structure undergo some structural transformations, which produce small local distortions and consequently result in the creation of structures with lower symmetry [18, 19]. The Goldschmidt's tolerance factor, t , is an indicator of stability and distortion in crystal structures [20]. Goldschmidt's factor can be estimated if the compounds are analyzed as pure ionic crystals, using Equation 1.2:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.2)$$

Where, r_A , r_B and r_O represent the ionic radii of A, B and oxygen, respectively. An ideal cubic structure shows a tolerance factor $t = 1$. In order to obtain a stable perovskite, the tolerance factor must be between $0.75 < t < 1$. Goldschmidt's tolerance factor can also provide information about the tilting and some other deformations of the octahedron. Distortions in a perovskite structure may result from a number of situations, which can be summarized as follows:

- the displacement of cations from their equilibrium position,
- BO_6 octahedron distortion due to, for example, a *Jahn-Teller* effect provoked by a cation, or
- cooperative tilting of the BO_6 octahedron due to a smaller cation in A-site.

The possible displacement, together with the creation of an anion or cation vacancy, or the addition of different cations in either or both A and B sites, can modify the structure of a perovskite, which can in turn modify the properties of the materials.

1.2. Lead-based or Lead-free Piezoelectric Ceramics?

Lead-based ceramics have a high lead content (~ 60 % in weight), which can have a serious impact on human health and the environment. Despite this, because of their excellent piezoelectric properties lead zirconate titanate based ceramics, commonly known as *PZT*, are the most commonly used materials in the development of actuators, sensors and transducers piezoelectrics [3]. Lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, is a solid solution with a perovskite-like structure. PZT can have very high dielectric and piezoelectric properties in certain compositions (see Figure 1.6).

Ions such lead or bismuth, with lone electron pair, i.e. two electrons paired by their anti-parallel spin in a filled subshell and not part of a chemical bond, tend to hybridize easily with the orbitals of other ions, which in turn enhances ferroelectric distortion [21]. These enhanced ferroelectric properties and the low cost of processing PZT ceramics are the main contributing factors to the widespread use of PZT.

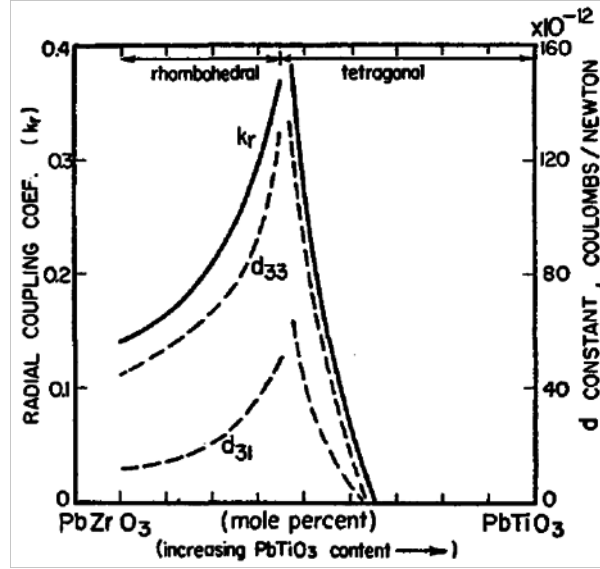


Figure 1.6.: Dependence of the piezoelectric properties of PZT as function of the Zr/Ti ratio [12].

These enhanced piezoelectric properties are related to a commonly named , *morphotropic phase boundary*, *MPB*. This MPB can be defined as a phase transition resulting from changes in composition. The $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ is the first to exhibit this phase transition between the rhombohedral, monoclinic and tetragonal phases, and specifically at a the composition range $x = 0.48 - 0.54$ [22] (Figure 1.7).

Compositions near the MPB have enhanced electromechanical and piezoelectric properties due to increased polarizability, which is caused by the coexistence of two energetically equivalent states. These properties are independent of temperature, or practically independent, as opposed to a *polymorphic phase transition (PPT)*, which involves temperature changes. Hence, due to the MPB, PZT ceramics can be used in applications that require a broad temperature range.

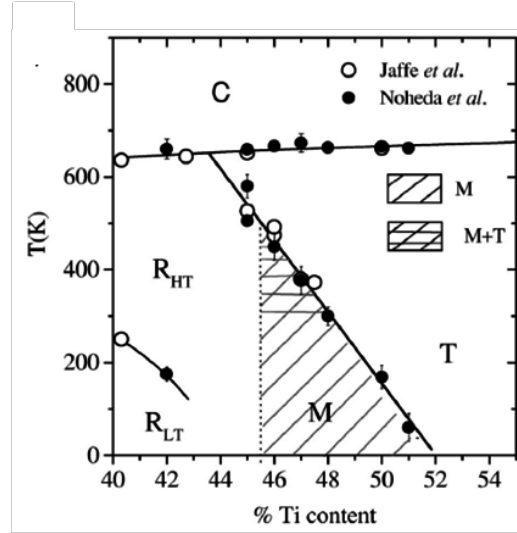
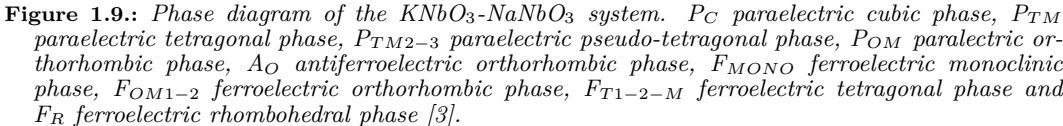
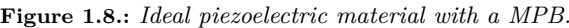


Figure 1.7.: Enlarged area of the phase diagram, for PZT, showing the MPB [23].

To increase or optimize the properties of ceramics for specific applications, dopants can be introduced into the perovskite lattice of PZT. Depending on the characteristics of the dopant element, dopants can be classified into donor dopants (dopants with a higher charge than that of the ions they replace) or acceptor dopants (dopants with a lower charge than that of the replaced ions).

When doping with a donor dopant, the introduced dopants can be compensated by cation vacancies (A-site of the perovskite). In PZT ceramics, donor dopants such as La^{3+} [24] or Nb^{5+} [25], usually show an increased piezoelectric properties, such as an increase of the remnant polarization, whereas the dielectric losses increase due to the movement of the domain walls. These ceramics are called, *soft* PZT. Moreover, acceptor dopants in PZT, such as Fe^{3+} [26], replacing (Zr^{4+} , Ti^{4+}), can be compensated by oxygen vacancies. Acceptor doping in PZT usually leads to contrasting effects on those of donors, which includes low dielectric losses, low dielectric constants and low piezoelectric properties. These ceramics are commonly known as *hard* PZT [3, 25].

To date, research into alternative lead-free piezoelectric materials has focused on materials that might present a morphotropic phase boundary, and thus, increased electromechanical properties around the MPB. An ideal phase diagram of a lead-free piezoelectric is shown in Figure 1.8. For the development of new lead-free piezoelectric ceramics, sodium potassium niobate based ceramics are attracting increasing attention owing to the fact they have similar piezoelectric properties to PZT [27–32].



Nowadays, discussions are still ongoing regarding the presence or absence of a MPB near the composition $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, while some authors confirm the existence of a MPB [30, 33, 34], some crystallographic studies do not show the presence of a MPB at room temperature [35]. Although there is debate as to whether such a morphotropic phase transition exists, at this composition KNN materials show an increase in piezoelectric and ferroelectric properties, which is shown in Figure 1.10. Hence, many studies focus on this compositional region.

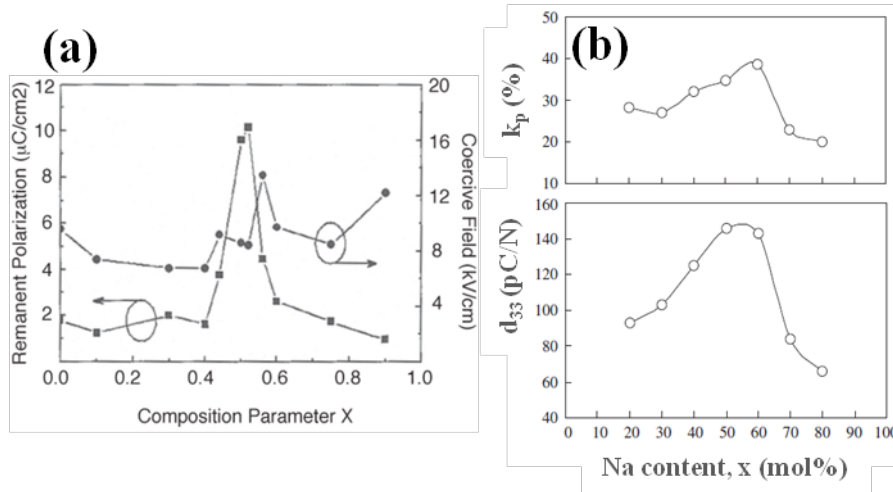


Figure 1.10.: Ferroelectric (a) [36], and piezoelectric (b) [37] properties of KNN at room temperature across the MPB.

In terms of a function of temperature, KNN ceramics have multiple phase transitions. For example: at low temperatures from the rhombohedral phase to the orthorhombic phase; at 220 °C from the ferroelectric orthorhombic phase to the ferroelectric tetragonal phase; and at high temperatures – the Curie temperature 420 °C – from the ferroelectric tetragonal phase to the paraelectric cubic phase. Thus, at room temperature piezoelectric and ferroelectric properties can be expected to be reasonably stable for KNN based materials.

1.3.1. KNN-based Ceramics

The main challenge concerning KNN ceramics is the difficulty in obtaining samples with a high density using conventional preparation and sintering methods. Some of the factors that make the densification of KNN ceramics difficult include: deviation from stoichiometry, due to alkali volatilization, which promotes the formation of

secondary phases, and a relative low sintering temperature (1040 - 1140 °C), due to the limited stability of potassium niobate [3,38].

The use of complex techniques, such as *Spark Plasma Sintering*, SPS [37,39], and *Hot-pressing* [40], has produced denser KNN ceramics (up to 98 %) with fine grained and homogeneous morphology. The KNN ceramics prepared using these sintering methods exhibit improved properties, higher dielectric permittivity, and higher piezoelectric coefficients than KNN ceramics prepared using conventional sintering techniques. However, hot-pressing and SPS techniques are not suitable for high volume productions.

Another method that can be used to obtain higher densities and/or improve the properties of KNN ceramics is to introduce a dopant. Dopants, can provoke the creation of defects in the structure, and thus, the dielectric and piezoelectric properties of the ceramics can be modified. The effect of some dopants on KNN ceramics reported in the literature is summarized below:

- *A-site excess, Na^+ and K^+ , and B-site excess, Nb^{5+}* : High density KNN ceramics have been obtained for small excess amounts of alkaline elements. Ceramics with densities, $\rho_{rel} > 97$ % can be achieved using conventional sintering methods, which produce better piezoelectric properties ($d_{33} = 129$ pC/N, $k_p = 34$ %) [41]. While adding small excess of Nb_2O_5 , ceramics can be sintered at higher temperatures. Densities of the B-site excess KNN ceramics can be obtained enhanced by extending the dwell time [42,43].
- *Alkaline-earth doping, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}* : Alkaline-earths dopants increase the sinterability of KNN ceramics by up to 95 %. Calcium and strontium doping enhances the dielectric and piezoelectric response of the ceramics, reaching higher values than undoped KNN ceramics ($\epsilon' = 500$ and $d_{33} = 95$ pC/N) [44].
- *Sintering aids, ZnO and MnO* : Dense ceramics have been obtained by adding 0.5-1 mol % of ZnO [45] or MnO [46]. This also increases the piezoelectric and dielectric properties of the ceramics. Sintering aids increase the density of the specimens by enhancing their sinterability, due to the formation of a liquid phase [47].
- *Acceptor doping, CuO , $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN)*: Dopants such as CuO or KCN complex help in the sintering stage by introducing a liquid phase. Moreover if the acceptor elements enter the B-site position of the perovskite, dopants can

promote the formation of oxygen vacancies. The typical behaviour of a hard piezoelectric has been obtained when doping with CuO [48, 49] or KCN [50], and in some cases ceramics with double hysteresis-like loops are obtained [51].

- *Donor doping, Ln^{3+}* : Lanthanides have been widely used to enhance the properties of PZT ceramics [24, 52]. In KNN ceramics, only a few authors have reported the effect of lanthanum doping, but the authors report contradictory results. For example, while Gao *et al.* [53] obtained higher densities when doping with La^{3+} , Zuo *et al.* observed lower densities [54]. Thus, the dielectric and piezoelectric properties are totally different. Furthermore, some other authors have observed photoluminescence properties in Pr doped KNN ceramics [55].

A few years ago, interest in KNN ceramics increased markedly when Saito *et al.* [28] greatly improved the piezoelectric properties of modified KNN ceramics. Ceramics with the general composition $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$, KNL-NTS, showed the highest piezoelectric properties of KNN based ceramics, $d_{33} = 300$ pC/N for conventionally sintered samples, and $d_{33} > 400$ pC/N for textured ceramics (see Figure 1.11).

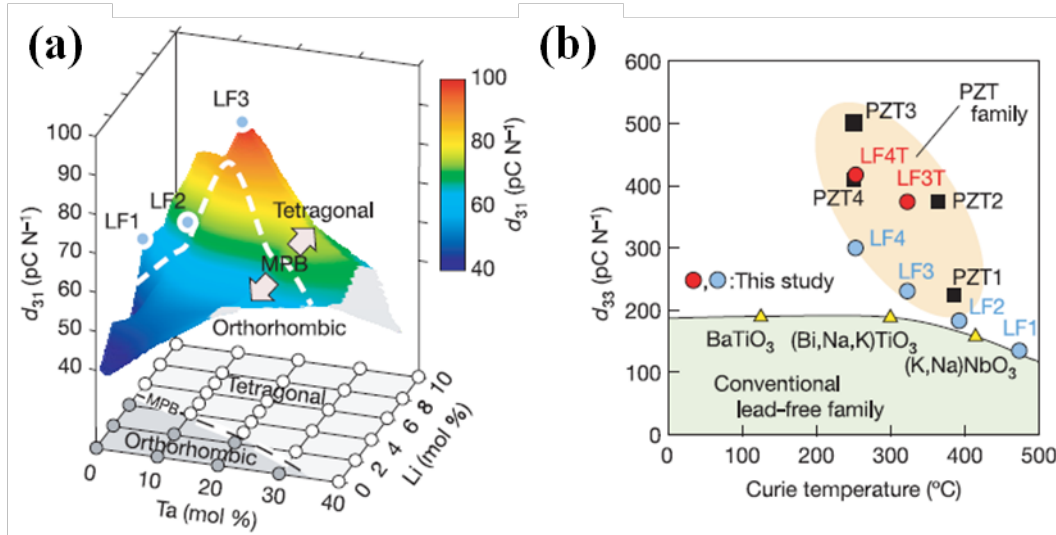


Figure 1.11.: (a) Piezoelectric properties as function of the composition at room temperature. (b) Evolution of the piezoelectric properties as a function of the Curie temperature compared with other piezoelectric compounds [28].

The addition of lithium to KNN based ceramics promotes the formation of a morphotropic phase transition from orthorhombic to a tetragonal phase close to room temperature. Thus, the electromechanical properties are increased when reaching the MPB phase [27, 56]. A similar effect is observed when doping with tantalum, since

a phase transition from the orthorhombic to the tetragonal structure at room temperature is observed when 5-6 % of tantalum is added [57, 58]. Additionally, the piezoelectric properties are increased around this phase transition. Furthermore, the addition of antimony tends to promote the dielectric and piezoelectric properties owing to its higher electronegativity, compared with Ta^{5+} and Nb^{5+} [28, 59].

In summary, many dopants help to increase the densities of KNN ceramics, while others only slightly enhance their properties. However, it is important to note that a limited number of dopants have been investigated thus far and that the results obtained for a particular dopant are usually contradictory. Thus, it is necessary to continue investigating the effect of dopants in KNN ceramics. Furthermore, the toxicity of the different elements used should be considered, mainly when high concentrations of new elements (e.g. lithium, tantalum, antimony, copper) are substituted in KNN ceramics.

1.3.2. KNN-based Thin Films

The unique and enhanced properties of functional ceramic oxides have facilitated the development of a significant number of applications. During recent years, the study of microelectromechanical systems (MEMS) has provided considerable opportunity for miniaturized mechanical devices based on thin-film materials and silicon technology. To fully make use of such innovative and growing areas, increasingly low cost and scalable technologies must be considered.

Most of the existing deposition techniques, such as pulsed laser deposition (PLD), radio frequency magnetron sputtering and chemical solution deposition (CSD) have been used for the deposition of KNN. Some characteristics of each technique are summarized below.

Pulsed Laser Deposition, PLD

Pulsed laser deposition is a well established physical vapour deposition method in the research community. Although it is an effective method for investigating new material and structures, it is not suitable for industrial production. This method allows the repetitive deposition of multicomponent oxide. In a PLD system a pulsed laser beam is directed at a solid target. Interaction of the laser with the target produces a plume of material, which is transported towards a heated substrate placed

directly in the line of the plume. An intrinsic advantage of the PLD technique is given by its capacity to congruently evaporate the target, thus, producing layers with the same chemical composition as the targets.

Thin, high-quality KNN-based films have been successfully deposited on a (100)SrTiO₃, (STO), substrate using the pulsed laser technique [60–62]. The crystallographic analysis of the films revealed single phase (100) oriented epitaxial KNN-based films. The electric properties of the films were also analyzed and revealed results comparable to those of KNN-based ceramics ($\epsilon' = 252$, $\tan\delta = 0.03$ at 1 kHz).

Ambient oxygen pressure in a pulsed laser deposition process has a critical influence on the compositional, crystalline, and electrical properties of KNN-based thin films [63]. Single phase and highly oriented thin films could be prepared at high oxygen pressure. Enhanced dielectric and ferroelectric properties were obtained when thin films were prepared under oxygen pressure, while poor dielectric and ferroelectric properties were obtained under low oxygen pressure.

The effect of different dopants has also been analyzed in KNL-NTS-based thin films [64]. It was found that Ti and Mn-doped KNL-NTS films had a lower leakage current as well as enhanced remnant polarization, while Ba doping increased the leakage current, and thus, no saturated hysteresis could be obtained.

RF Magnetron Sputtering

Sputtering is one of the most popular methods of physical vapour deposition (PVD) and is based on the theory that particle to particle collisions will involve an elastic transfer of momentum, which can be used to apply a thin film to the substrate. Prior to the sputtering, a vacuum of less than one ten-millionth of an atmosphere must be achieved. A closely controlled flow of an inert gas, usually Ar, is then introduced.

The plasma needed for sputtering the target material and thus depositing the films can be generated by various power sources. Depending on the target material, either RF or DC sputtering may be used. If the target is a conductor, a constant voltage can be used to accelerate the ions to the desired bombarding velocity. However, if the material is an insulator, the conduction bands will not allow free charge movement. As the ions strike the surface, their charge will remain localized and over time the charge will build up, making it impossible to further bombard the surface. Thus, an alternating current is applied at a frequency above 50 Hz.

Major limitations of magnetron sputtering can involve the control of the thin film stoichiometry (due to different yield efficiencies of the components and dissociation of components), the thickness uniformity over large areas, and the poor conformal coverage [65].

(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ thin films have been deposited using RF magnetron sputtering, under an Ar/O₂ atmosphere (0.003 Torr) using (111)Pt/Ti/SiO₂/Si and (100)Pt/MgO as substrates [66]. Films grown on a Pt/MgO substrate showed a perfect (100) orientation in the perovskite structure with dense columnar grains. In contrast, films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate showed a polycrystalline orientation with a preferential (100) orientation. Results also show that films deposited on Pt/MgO had a higher c/a cell parameters relationship, which indicates some strains could contribute to obtaining higher piezoelectric properties [67].

Other authors have analyzed the effect of a lattice strain in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(001) substrates [68]. The thin films obtained were polycrystalline with a (001) preferred orientation. The authors suggest that the increase and decrease in the piezoelectric and dielectric properties of KNN films are affected by the strain of the film and (001) preferred orientation.

Chemical Solution Deposition, CSD

Non-vacuum deposition techniques, namely chemical solution deposition (CSD) methods, have been widely investigated for use in thin film processing. During the mid 1980s the results of experiments based on the chemical solution deposition of thin PZT films by sol-gel were published by Budd *et al.* [69]. The CSD techniques are very versatile and offer many advantages: low cost, atomic-level homogeneity, mild processing conditions – and therefore compatibility with the silicon technology for semiconductors or ferroelectric memory applications [70] – applicability to multicomponent systems, and easy control of stoichiometry.

The fabrication of thin films by CSD involves four basic steps: *(I)* synthesis of the precursor solution, *(II)* deposition of the precursor solution, *(III)* low-temperature heat treatment (300-400 °C) in air or oxygen for drying, pyrolysis of organic species and formation of an amorphous film, and *(IV)* higher temperature treatment (usually, 500-1100 °C) in air or oxygen atmosphere for densification and crystallization of the coating into the desired oxide phase.

The precursor solution is prepared by mixing and usually reacting (heating or refluxing) the precursor or precursor solutions. The most commonly used processing route is the sol-gel method, where the reactivity of the reagents is high and the structure of the species in solution bears little resemblance to the starting compounds. The species generated are frequently oligomeric in nature [71]. In addition to reaction conditions, the viscosity, solute concentrations, and solvent system must be also adjusted to control the coating conditions.

Once the precursor solution has been prepared, films are typically formed by *spin-coating*; Figure 1.12 shows a schematic diagram of the spin coating process. The substrate is held in a spinner by applying a vacuum to the back of the wafer. The wafer is usually flooded with the precursor solution using a syringe (Figure 1.12 (a)). The wafer is then rapidly accelerated to 1000 to 9000 rpm (see Figure 1.12 (b)). The angular velocity, the acceleration rate, the spinning time, and the solution viscosity can be used to control the thickness of the wet film [72] (Figure 1.12 (c)).

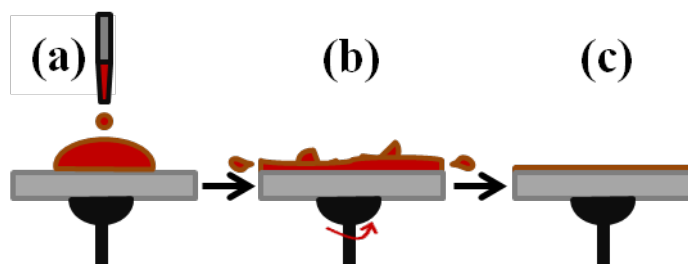


Figure 1.12.: The different steps of a spin-coating. (a) Deposition of the solution, (b) acceleration and (c) obtaining of a precursor thin film.

At this point, the as-deposited film retains a significant organic fraction. To obtain the desired oxide phase, the solvent and the organic fractions must be removed. The oxide entrapped phase is usually obtained by heat treatment. Typically, two heat treatments are required to obtain dense thin films. During the first heat treatment (pyrolysis) the film is placed on a hot plate and heated to a temperature of 200 to 400 °C to remove the organic species. The film is then calcined at higher temperatures, from 500 to 1100 °C, to obtain dense thin films [2, 73].

KNN and KNN-based thin films are currently attracting a lot of interest and there are many reports of structural and electrical properties of films prepared following the CSD technique. A few years ago Nakashima *et al.* reported on the significance of adding different levels of excess K and Na in KNN precursor solutions to obtain single-phase thin films deposited on Pt/TiO_x/SiO₂/Si; importantly their thin films

were polycrystalline and had no preferred orientation [74]. The effect of different excess of K and Na has also been analyzed by Kim *et al.* [75]. The films were deposited on a Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) substrate, and again the thin films obtained had no preferred orientation. The authors observed that the leakage current and the ferroelectric properties were strongly affected by the excess of alkali metals [75].

Highly oriented (100) thin films have only been reported by Sakamoto *et al.*, who reported that the KNN films were deposited on (100)Pt/MgO(100) substrates. Although the insulating resistance of the thin films was not sufficiently high at room temperature, they had higher levels of polarization, $P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, at low temperatures compared to the KNN films with no preferred orientation [76]. The effect of pyrolysis temperature [77] and stabilizing agents [78] has also been analyzed on thin films deposited on Pt based substrates. The reported results show the importance of the pyrolysis temperature and stabilizing agents to obtain dense and crack-free thin films, and thus obtain better ferroelectric and piezoelectric properties.

More recently, the effect of adding different doping agents, such as Li [79], Cu [80], Mn [81] or V [82] has been investigated to improve the ferroelectric and piezoelectric properties of the KNN thin films. Doping with lithium, the piezoelectric properties of the KNN thin films are close to those of PZT thin films, while copper doped thin films show dense and crack-free thin films. Moreover, manganese and vanadium doped films show lower leakage current than those without doping.

1.4. Problems and Goals

Owing to the requirement to substitute PZT based ceramics and thin films from electronic equipment (due to both the high toxicity of lead and the current restrictions imposed by the European Union), the scientific community have been actively seeking out alternative materials that could replace these lead-based compounds. Modified sodium potassium niobate materials have been identified as possible candidates to replace PZT based materials and as such have received increasing attention from the industry. In particular, the recent discovery of complex systems of alkali niobate ceramics doped with lithium, tantalum and antimony prepared by Saito *et al.* [28], marks a qualitative leap in the development of new lead-free piezoelectric materials.

Nevertheless, sodium potassium niobate based ceramics do not come without their problems, especially in relation to the difficulty in obtaining high quality ceramics,

the control of stoichiometry and the reproducibility of processing methods. Furthermore, the toxicity of the different elements used to prepare complex sodium potassium niobate materials should be considered, mainly when high concentrations of elements such as lithium, tantalum or antimony are substituted in KNN ceramics. However, it is worth noting that the properties of complex KNN systems are comparable to those of PZT based ceramics.

Hence the principal aim of this work is to investigate different strategies to develop new and simple systems based on KNN ceramics, rather than further complicate the complex system prepared by Saito *et al.* [28]. However, to achieve this overall objective, certain issues must be addressed.

First of all, the processing of pure and newly modified KNN ceramics must be studied and optimized so that the reproducibility and scalability of the synthesis methods can be controlled, which will facilitate the creation of high density ceramics using normal processing methods.

In recent years, modified KNN ceramics with enhanced piezoelectric properties have been discovered; however, the possibility of introducing lanthanides that could act as donor dopants has not yet been explored in detail. Hence, the effect of donor dopants such as lanthanides will be studied, focusing on the effect of different lanthanides and of their concentration.

Furthermore, there is a lack of conclusive research on the effect of creating oxygen vacancies in KNN-based ceramics and so the effect of acceptor dopants in pure KNN ceramics will be explored, analyzing both the effect of different acceptor dopants and of their concentration.

Although the piezoelectric properties of complex KNN-based systems are comparable to those of PZT based ceramics, their dielectric and mechanical losses at room temperature are too high to be used in power devices. Consequently, improvements may be required for these applications. The effect of sintering conditions, rather than doping, will be explored in order to enhance the piezoelectric and dielectric properties of sodium potassium niobate based compounds.

The processing of sodium potassium niobate based thin films has been addressed in the scientific literature for approximately a decade but unfortunately only a few of the proposed methods have proven to be reproducible. The main problems concerning KNN-based thin films are the low stability of the precursor solutions, the low control of the stoichiometry and the difficulty in achieving textured films. Hence,

the different steps of the thin film processing will be analyzed in order to develop a reproducible and scalable method to obtain highly oriented KNN-based thin films. Moreover, donor doping effects on sodium potassium niobate films will be investigated.

1.5. Thesis Outline

The results obtained and the discussions are detailed in each chapter. The thesis will be divided into the following chapters.

Chapter 2 This chapter describes the details of processing pure and modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. The synthesis process used to obtain high density ceramics has been separated into five different steps. Each step has been carefully optimized into the following stages: the grain size of the reagents, the mixing and homogenization processes, the calcination and finally the sintering. As a result, a reproducible and scalable process has been developed using simple, standard methods.

Chapter 3 The quality of the $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-3x}\text{Ln}_x]\text{NbO}_3$ prepared ceramics is evaluated using a typical set of structure and microstructure characterization methods, including X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The functional properties of the donor doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics has also been examined. This examination covered the evolution of electric permittivity with temperature at different frequencies and the relevant ferroelectric and piezoelectric properties. The effect of lanthanum concentration as well as the effect of doping with different lanthanides have been evaluated. This chapter analyzes and discusses the effect of both concentration and the type of lanthanide introduced.

Chapter 4 In this chapter the results of the study of structural, microstructural and the functional properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-y}\text{M}_y)\text{O}_{3-\delta}$ ceramics are presented. The transition temperatures of all acceptor doped ceramics are examined by using different techniques, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and the evolution of the electric permittivity with temperature. The concentration effect of Yb doped ceramics, as well as the effect of different acceptor dopants, are explored and discussed in this chapter. A part of this chapter was performed during a predoctoral stay with Dr. Guilhem Dezanneau at *Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides* from the *École Centrale de Paris*.

Chapter 5 The effect of sintering conditions on KNL-NTS-based ceramics are detailed in this chapter. The effects of atmosphere and dwell time conditions on sintering are analyzed by the common structural, microstructural and electrical techniques used in solid state chemistry. Moreover, the non-linear response of the modified sodium potassium niobate ceramics is also explored and discussed. A part of this chapter was performed during a predoctoral stay with Prof. Jose F. Fernández and Dr. Fernando Rubio-Marcos at *Ceramics for Smart Systems* group from *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC*.

Chapter 6 In this chapter, the preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ and $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.005}]\text{NbO}_3$ thin films is explored. A detailed description is given of the synthesis conditions of precursor solutions, such as alkaline excess or chelating agent effects. Additionally, this chapter provides an analysis of deposition conditions and a discussion on the structural, microstructural and dielectric properties of the thin films prepared following the chemical solution deposition technique. The electric, dielectric and ferroelectric properties of the prepared thin films were analyzed during a predoctoral stay with Dr. Oscar Raymond and Dr. Jesús M. Siqueiros Beltrones at *Materiales Avanzados* department of *Centro de Nanociencias y Nanotecnología* from *Universidad Nacional Autónoma de México* in Ensenada.

Finally, the thesis concludes with a brief summary chapter and a section dedicated to overall conclusions and perspectives.

2. Preparación de cerámicas basadas en el $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$

2.1. Introducción

Durante la década de los años 50, se publicaron los primeros artículos referentes a la preparación de cristales de niobiato de potasio [83–85]. Los cristales preparados mostraban distintos colores y la presencia de impurezas o fases secundarias eran las responsables de esta variedad de colores. Se observó también como las cerámicas preparadas se deterioraban con el tiempo y eran higroscópicas [3]. No fue hasta finales de los años 50 cuando Egerton *et al.* prepararon con éxito una composición con un 50 % de KNbO_3 y un 50 % NaNbO_3 [86]. No obstante, las cerámicas preparadas presentaban todavía poca densidad y no eran estables frente a la humedad ambiental.

Actualmente, la obtención de cerámicas basadas en el niobiato de sodio y potasio resulta todavía compleja. Algunos autores han modificado ligeramente los procesos de síntesis, variando la velocidad de calentamiento [87] o el proceso de sinterización [45], entre otros, para evitar la formación de fases secundarias y obtener cerámicas altamente densas sin la utilización de métodos de sinterizado complejos y de elevado coste [39, 88].

En este capítulo se describe con detalle el proceso de obtención de cerámicas altamente densas. Se han optimizado, por separado, cada uno de los pasos determinantes en la síntesis y preparación de cerámicas basadas en el niobiato de sodio y potasio. Estos pasos consisten en la preparación de los reactivos de partida, su posterior mezcla y calcinación y finalmente, el sinterizado.

2.2. Síntesis del $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y derivados

La utilización de métodos de síntesis que a día de hoy sean viables tanto económicamente como tecnológicamente, es de vital importancia para poder obtener industrialmente los materiales cerámicos deseados. En este sentido, dado que el objetivo principal de la obtención de cerámicas piezoeléctricas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ recae, sobre todo, en la obtención de materiales que puedan substituir a materiales basados en el $Pb(Zr,Ti)O_3$, la preparación de cerámicas basadas en el niobiato de sodio y potasio se ha llevado a cabo utilizando el método de síntesis por reacción en estado sólido.

Con la finalidad de obtener cerámicas densas, y para que el método de síntesis sea totalmente reproducible, se establecieron y optimizaron todas las etapas que conciernen la síntesis de las cerámicas basadas en el niobiato de sodio y potasio. Estas etapas consisten en: *(I)* homogeneización del tamaño de partícula de los reactivos de partida, *(II)* mezcla y homogeneización de los reactivos de partida en función de la composición deseada, *(III)* calcinación y *(IV)* molturación del polvo calcinado.

2.2.1. Homogeneización del tamaño de partícula

Uno de los datos importantes acerca de los reactivos de partida son la naturaleza y la cantidad de las impurezas presentes. Éstos son, por lo general suministrados por el proveedor. Dado que los reactivos utilizados son de elevada pureza, se ha minimizado el rol que podrían jugar éstas impurezas en las cerámicas preparadas. En la Tabla 2.1 se presentan algunas de las características de los reactivos empleados en la síntesis de cerámicas de KNN.

Otro hecho importante a tener en cuenta sobre los reactivos de partida son las características relacionadas con el tamaño de partícula y su distribución. La distribución del tamaño de partícula de cada uno de los reactivos es un parámetro que puede influir, tanto en la síntesis del material como en sus propiedades. Para un procesado óptimo de las cerámicas, los diferentes reactivos de partida deben tener, idealmente, un tamaño de partícula pequeño y homogéneo. Además, los tamaños de partícula de cada uno de los reactivos debe ser similar, con la finalidad de asegurar una buena homogeneización tras el mezclado [89].

2.2 Síntesis del $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y derivados

Tabla 2.1.: Reactivos empleados en la preparación de las cerámicas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$.

	Referencia comercial	Pureza (%)	PM (g/mol)	Peligrosidad	Aspecto
Na_2CO_3	SIGMA ALDRICH 222321	$\geq 99,5$	105,99	H319	Granulado, blanco
K_2CO_3	SIGMA ALDRICH 209619	≥ 99	138,21	H302-H335	Cristalino, blanco
Li_2CO_3	SIGMA ALDRICH 62470	≥ 99	73,89	H302-H319	Cristalino, blanco
La_2O_3	FLUKA 61550	$\geq 99,98$	325,81	-	Polvo, blanco
Pr_6O_{11}	SIGMA ALDRICH 205176	$\geq 99,9$	329,81	H315-H335	Polvo
Nd_2O_3	SIGMA ALDRICH 228656	99,9	336,48	-	Polvo, azul
Sm_2O_3	SIGMA ALDRICH 228672	99,9	348,7	-	Polvo
Eu_2O_3	SIGMA ALDRICH 289921	99,9	351,93	H315-H335	Polvo, blanco
Nb_2O_5	SIGMA ALDRICH 208515	99,9	265,81	H315-H335	Polvo, blanco
Ta_2O_5	SIGMA ALDRICH 697222	99,5	441,89	-	Polvo, beige
ZnO	SIGMA ALDRICH 96479	≥ 99	91,39	H-410	Polvo, blanco
Ga_2O_3	SIGMA ALDRICH 215066	$\geq 99,99$	187,44	-	Polvo, blanco
Yb_2O_3	ALFA AESAR 11192	99,9	394,08	H315-H335	Polvo, blanco
TiO_2	SIGMA ALDRICH 14021	≥ 99	79,87	-	Polvo, blanco
ZrO_2	SIGMA ALDRICH 230693	99	132,22	H315-H335	Polvo, blanco
Sb_2O_5	SIGMA ALDRICH 255998	99,995	323,52	H315-H335	Polvo

El proceso de homogeneización del tamaño y de la distribución del tamaño de partícula de los diferentes reactivos se llevó a cabo mediante una etapa de molienda en un molino planetario. Para tal efecto se utilizaron bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 con $\varnothing = 5$ mm, en todos los casos se utilizó etanol absoluto como medio de molturación para evitar que reactivos altamente higroscópicos como el K_2CO_3

absorban agua durante la molienda. Tras la molienda de los reactivos, se secaron a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h y se tamizaron con un tamiz de acero inoxidable con tamaño de luz de malla de $60\text{ }\mu\text{m}$.

Con la finalidad de remarcar la importancia de realizar una etapa previa de molienda empleando un molino planetario, en la Figura 2.1 se presenta la distribución del tamaño de partícula del Na_2CO_3 comercial, sin molturar, y una vez realizada una molienda en mortero de ágata o en molino planetario, analizados mediante granulometría.

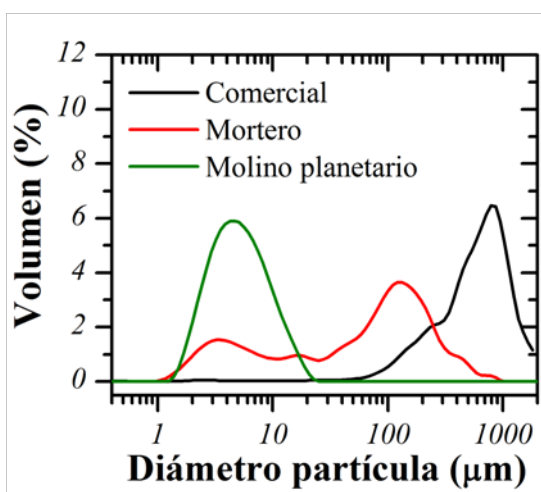


Figura 2.1.: Distribución del tamaño de partícula del Na_2CO_3 (reactivo comercial), después de la molienda en mortero de ágata y después de la molienda en molino planetario.

Tal y como se puede apreciar, el reactivo comercial sin molturar presenta un tamaño de partícula $d_{50} \sim 650\mu\text{m}$, y con una distribución de tamaño bastante heterogénea. Al molturar utilizando un mortero de ágata, se logra disminuir de una manera notable el tamaño, $d_{50} \sim 80\mu\text{m}$, aunque la distribución de tamaño de grano sigue siendo heterogénea.

No obstante, tras un molturado mediante un molino planetario, una vez establecidas las condiciones de molturación (tiempo y velocidad de molienda), se logra disminuir notablemente el tamaño de partícula, $d_{50} \sim 6\mu\text{m}$, y se consigue obtener una distribución de tamaño de grano homogénea.

Después de establecer las condiciones de molturación de cada uno de los reactivos, se obtuvo un tamaño de grano pequeño y una distribución de grano homogénea para

todos los reactivos. En la Figura 2.2 se presentan, a modo de ejemplo, la distribución de tamaño de partícula de algunos de los reactivos necesarios para la preparación de la perovskita de KNN y derivados, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 y Yb_2O_3 .

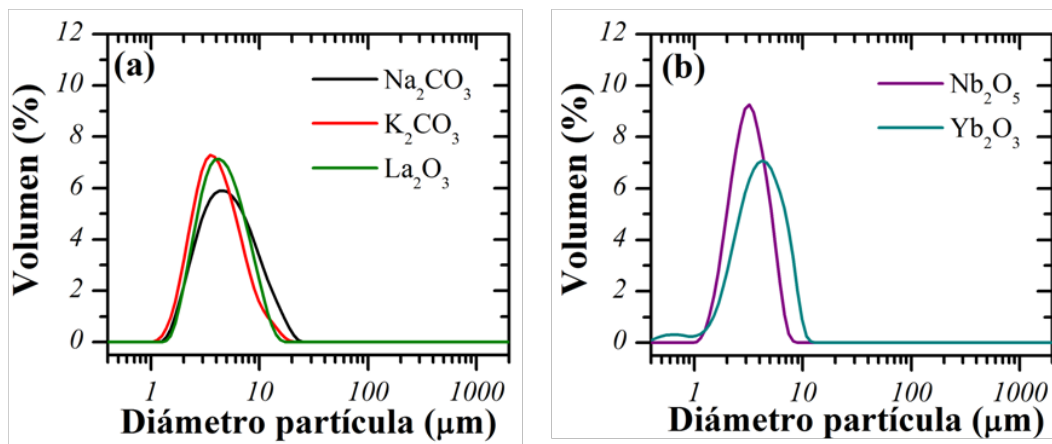


Figura 2.2.: Distribución de tamaño de partícula de algunos de los reactivos necesarios para la preparación de la perovskita de KNN y derivados (a) y (b).

2.2.2. Mezcla y homogeneización

Una vez molturados cada uno de los reactivos, por separado, debido al carácter higroscópico de los carbonatos alcalinos y la posible carbonatación de los óxidos de lantánidos, los reactivos fueron tratados térmicamente y almacenados en un desecador. Los carbonatos se trataron a 200 °C durante una noche en una estufa, mientras que los óxidos de lantano y praseodimio, fueron tratados a 900 °C durante 9 h. En el caso del praseodimio, se utilizó como reactivo, un óxido mixto de fórmula, Pr_6O_{11} , el cual contiene una mezcla de Pr^{3+} y Pr^{4+} . Se ha observado que a elevadas temperaturas, el Pr_6O_{11} descompone peritectoidalmente en Pr_2O_3 (fase α) [90].

En función de la composición estequiométrica deseada, los reactivos fueron pesados en una balanza analítica. La mezcla de reactivos se molturó en un molino planetario durante 3 h mediante bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 con $\varnothing = 5$ mm, utilizando etanol absoluto como medio de molturación. Una vez molturados, se añadió más etanol absoluto y se dispersó la mezcla con un dispersador ULTRA-TURRAX®, con la finalidad de romper los posibles aglomerados que pueden formarse durante la molienda. Acto seguido, se evaporó la totalidad del etanol y se tamizó la mezcla de reactivos con un tamiz con tamaño de luz de malla de 60 μm .

2.2.3. Calcinación

Después de mezclar y molturar los reactivos, se analizó mediante análisis termogravimétrico cada una de las composiciones con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de calcinación. A modo de ejemplo, y dado que no se observaron grandes diferencias entre las distintas composiciones preparadas, en la Figura 2.3 (a) y (b) se presentan las curvas de ATG de los polvos molturados para la síntesis del KNN puro y el KNN dopado con 0,5 % de lantano.

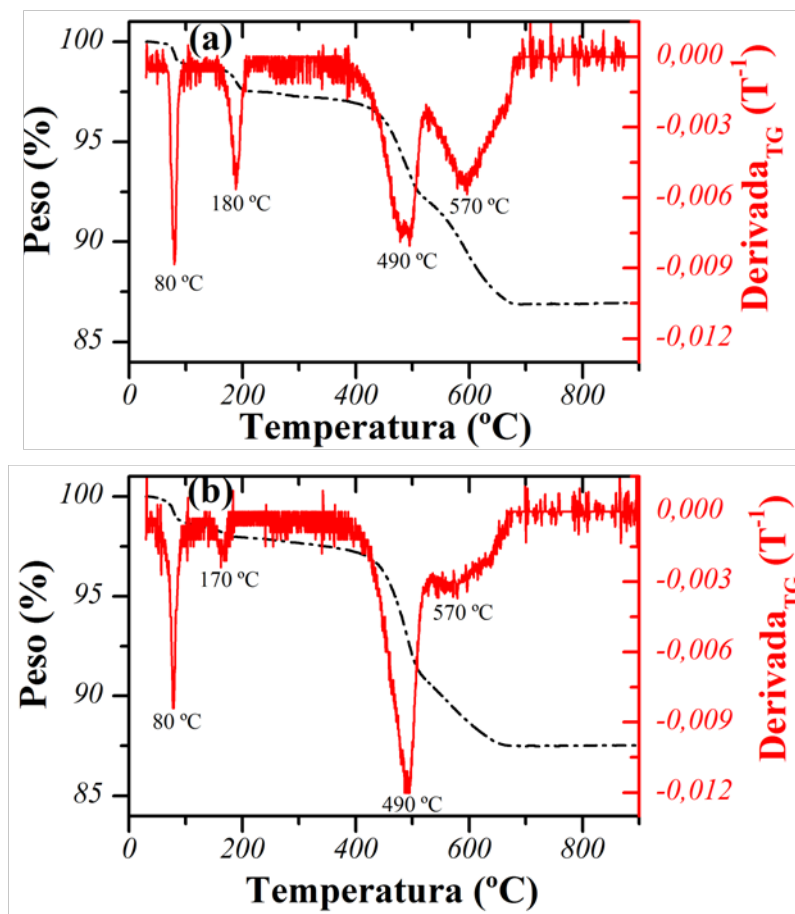


Figura 2.3.: Curvas de ATG de la mezcla de reactivos molturados para la síntesis del KNN puro (a) y el KNN dopado con 0,5 % de lantano, según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$ (b). La derivada del análisis termogravimétrico se presenta en rojo.

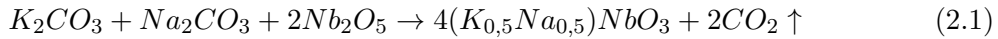
Los resultados obtenidos en todos los casos, muestran una pérdida de masa global de $\sim 13\%$, dentro del intervalo de temperaturas estudiado, 25 - 900 °C. En todas las composiciones estudiadas se aprecian las pérdidas de masa a temperaturas similares.

Si se analiza la derivada del análisis termogravimétrico, se observan temperaturas similares independientemente de la composición analizada.

En primer lugar, se aprecia una pérdida de masa de $\sim 1\%$ asociada al agua presente en los reactivos de partida. Una segunda pérdida de masa, $\sim 1,5\%$, a mayor temperatura, $170-180\text{ }^\circ\text{C}$, se puede asociar, tanto a la pérdida de H_2O y CO_2 [91], como a la descomposición de $AHCO_3$ (siendo A, K^+ y Na^+) para dar lugar a A_2CO_3 , ya que este proceso tiene lugar en el intervalo de temperaturas $100 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ [92].

Finalmente, las principales pérdidas de masa, $\sim 10\%$, se observan en un amplio intervalo de temperaturas superiores, $400 - 670\text{ }^\circ\text{C}$ en ambas composiciones, correspondientes a la pérdida de CO_2 . A temperaturas por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$, no se aprecian pérdidas de peso significativas, con lo que la descomposición de los carbonatos se completa al llegar a esta temperatura.

Se puede estimar la pérdida total de masa que tiene lugar durante la calcinación y formación de la perovskita de $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ a partir de la reacción, ideal, que se muestra en la ecuación 2.1:



De este modo, teniendo en cuenta el peso molecular de cada uno de los reactivos y de los productos obtenidos, se puede estimar la pérdida de peso durante la reacción de formación del niobato de sodio y potasio. La pérdida de peso asociada a la pérdida de CO_2 es de $\sim 11\%$, valor algo inferior al obtenido mediante el análisis termogravimétrico. Este hecho es debido a que en el cálculo teórico no se tiene en cuenta la presencia de H_2O en los reactivos. Por lo tanto, el resultado obtenido teóricamente, concuerda con la pérdida de masa observada experimentalmente.

Tal y como se ha podido apreciar, a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$, no se observa una pérdida de peso significativa, por lo tanto, la reacción de descomposición de los carbonatos y la formación de la perovskita de KNN se ha completado. No obstante, las temperaturas de síntesis empleadas por distintos autores se encuentra en un intervalo alto de temperaturas, $800 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ [41, 53, 59, 93]. Dada la diferencia de temperatura observada por estos autores y la obtenida mediante análisis termogravimétrico, se decidió realizar distintos tratamientos térmicos desde $500\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, para establecer la temperatura de calcinación óptima.

Una vez realizados los distintos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, el polvo obtenido se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X. A modo de ejemplo, en la Figura 2.4 se presentan los espectros infrarrojo del polvo molido y calcinado a distintas temperaturas para la composición $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$.

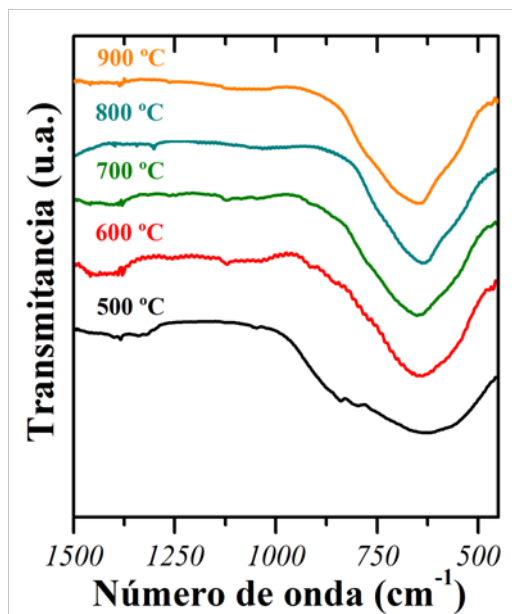


Figura 2.4.: Espectros de infrarrojo de los polvos molidos y calcinados a distintas temperaturas para el KNN dopado con un 0,5 % de lantano.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja muestran resultados similares para todos los tratamientos térmicos. Se observa una banda ancha e intensa, situada a bajos números de onda, $1000 - 450 \text{ cm}^{-1}$. En esta amplia región del espectro se encuentran las bandas asociadas a las vibraciones de deformación fuera del plano (ν_2) del C-O, típica de los carbonatos, CO_3^{2-} , situada a $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$. Asimismo, en esta región, aparecen también las vibraciones características de los enlaces B-O, $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$, así como las bandas asociadas a las vibraciones del octaedro BO_6 de la perovskita, $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ [39,91]. Por lo tanto, se empieza a observar la formación de la perovskita a partir de 500 °C .

Si se analiza con mayor detalle la región situada a menor número de onda, Figura 2.4, se pueden apreciar pequeñas variaciones en la forma de las bandas en función del tratamiento térmico. En el caso de las muestras calcinadas a 500 °C se obtiene una banda ancha, desde 1000 cm^{-1} hasta 450 cm^{-1} , en cambio para temperaturas

superiores, esta banda se estrecha significativamente. Este hecho denota que, a partir de $\sim 600^\circ\text{C}$, las bandas típicas de los carbonatos ($\sim 880\text{ cm}^{-1}$) desaparecen y por lo tanto la perovskita de KNN se ha formado prácticamente en su totalidad. Los resultados obtenidos concuerdan con el análisis termogravimétrico, ya que a partir de 700°C , no se apreciaba pérdida de peso asociada a los carbonatos, y mediante espectroscopia infrarroja se confirma la ausencia de carbonatos alrededor de esta temperatura.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras molturadas y calcinadas a distintas temperaturas, para la composición $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$, se presentan en la Figura 2.5. Los resultados muestran como tras un tratamiento térmico a baja temperatura, 500°C , todavía se observa la presencia de reactivos de partida, Nb_2O_5 , K_2CO_3 y Na_2CO_3 . Aunque también se observa la formación de la perovskita de KNN dopada con La.

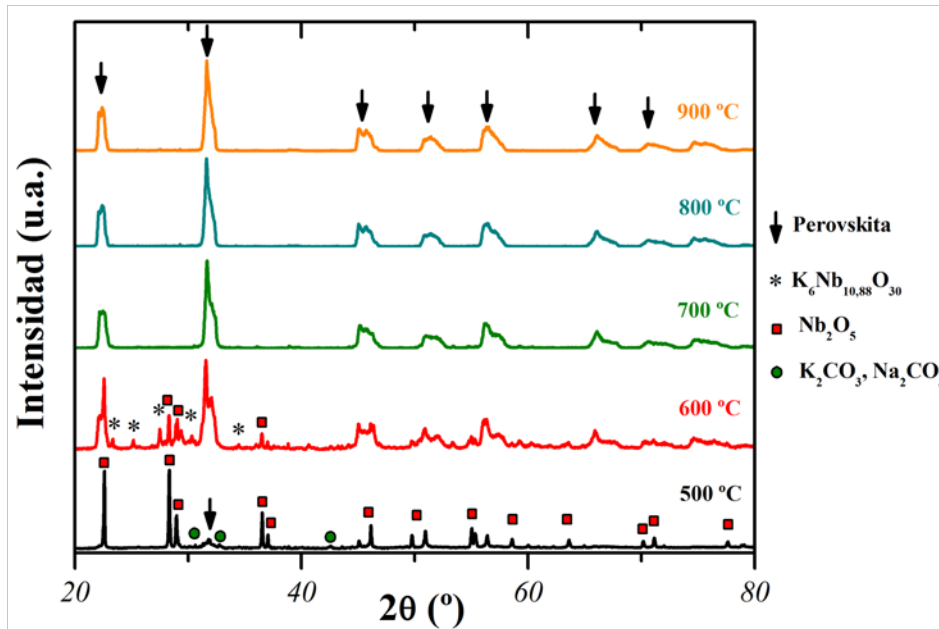


Figura 2.5.: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$ molturadas y calcinadas a distintas temperaturas. Los cuadrados rojos corresponden a Nb_2O_5 , los círculos verdes a los K_2CO_3 y Na_2CO_3 , los asteriscos a la fase secundaria $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, y las flechas a la perovskita de $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$.

Al realizar un tratamiento térmico a 600°C , se obtienen como fase mayoritaria la perovskita de niobato de sodio y potasio dopada con lantano. No obstante, se observa, también, la presencia de reactivos sin reaccionar, Nb_2O_5 , y la presencia de una fase secundaria asignada como $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, (PDF#01-070-5051). Esta fase

secundaria presenta una estructura tipo bronce de wolframio, o *TTB* por sus siglas en inglés (*Tetragonal Tungsten Bronze*), rica en potasio. Algunos autores, han descrito la formación de la fase secundaria *TTB* durante la calcinación en cerámicas basadas en el KNN [94].

En cambio, al realizar un tratamiento térmico a 700 °C, se aprecia la formación de una única fase, asignada a la perovskita de niobato de sodio y potasio dopada con lantano. Estos hechos concuerdan con los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja. Por lo tanto, a diferencia de las temperaturas de calcinación encontradas en la bibliografía [29–31, 43], realizando un tratamiento de molturación correcto de los reactivos y de la mezcla de reactivos es posible disminuir la temperatura de calcinación de las cerámicas. Estableciéndose como temperatura de calcinación de todas las cerámicas preparadas, 700 °C.

2.2.4. Molturación del polvo calcinado

Finalmente, tras el proceso de calcinación, los polvos fueron molturados, nuevamente, para disminuir el tamaño de partícula de las muestras de KNN y derivados, y así favorecer una mayor densificación en la etapa posterior de sinterización. Se empleó un molino planetario, utilizando bolas de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 con $\varnothing = 5$ mm, en todos los casos se utilizó etanol absoluto como medio de molturación.

Una vez molturados, se añadió más etanol absoluto y se dispersó la mezcla con un dispersador ULTRA-TURRAX®, con la finalidad de romper los posibles aglomerados que pueden formarse durante la molienda. Tras la molienda y dispersión de los polvos calcinados, se secaron a 100 °C durante 24 h y se tamizaron con un tamiz de acero inoxidable con tamaño de luz de malla de 60 μm .

En la Figura 2.6 se presenta, a modo de ejemplo, la distribución del tamaño de partícula del polvo calcinado del $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, donde se puede apreciar una distribución heterogénea del tamaño de partícula, típico del niobato de sodio y potasio [95]. Así, tras el tratamiento térmico y la posterior molturación se obtienen mayoritariamente partículas con un diámetro pequeño, siendo $d_{50} \sim 1 \mu m$, mientras que $d_{90} \sim 9,5 \mu m$, aunque se obtienen también partículas con un diámetro anormalmente grande, $\sim 23 \mu m$. Para el resto de composiciones preparadas, tal y como se verá en los siguientes capítulos, se observan distribuciones de tamaño de grano homogéneas o heterogéneas en función del dopaje.

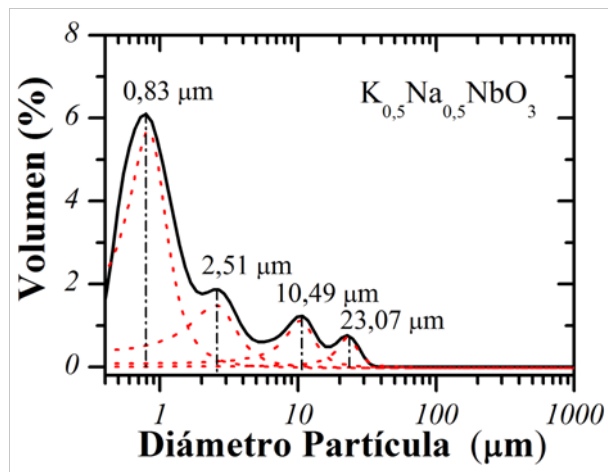


Figura 2.6.: Distribución del tamaño de partícula del $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ calcinado a 700 °C.

2.3. Sinterización

Tras el proceso de preparación de los reactivos, su posterior mezclado, calcinación y molturación, los polvos fueron prensados y sinterizados para lograr obtener cerámicas densas. Los polvos calcinados se conformaron mediante prensado uniaxial. Para facilitar el prensado y posterior sinterización, se añadió un aglomerante polimérico, PARALOID-67 (Rohm and Haas). La adición del aglomerante evita la formación de grietas en el interior de la pastilla al aplicar elevadas presiones [96].

El aglomerante se disolvió previamente en acetona al 20 % en peso, y acto seguido se añadió un 7 % en peso de la disolución al polvo calcinado. Mediante un mortero de ágata y la adición de acetona, se homogeneizó el aglomerante. El polvo mezclado con el aglomerante, se secó en una estufa a 100 °C y se tamizó.

El polvo calcinado fue conformado en forma de pastillas, con un $\varnothing=6$ mm y un espesor $h = 0,8$ mm, en una prensa uniaxial, aplicando una presión de 400 MPa. La presión aplicada, fue optimizada midiendo la densidad en verde de las pastillas.

Con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de sinterización de las muestras compactadas, se realizaron estudios de dilatometría a velocidad de contracción constante (0,05 %/min.), para el KNN puro, y para el KNN dopado con un 0,5 % de lantano, Figura 2.7 (a) y (b), respectivamente. Ambas muestras presentan una fuerte contracción a partir de $\sim 950^\circ\text{C}$, llegándose a una contracción máxima de ~ 20 %.

Al analizar la derivada de la contracción respecto a la temperatura, se observan

diferencias significativas en ambas muestras. En el caso del KNN puro se aprecia un pico intenso a ~ 1060 °C, mientras que para la muestra de KNN dopada con lantano, se desplaza a mayor temperatura, ~ 1110 °C. Con los resultados obtenidos, se decidió realizar distintos tratamientos de sinterización para cada una de las composiciones preparadas, a temperaturas comprendidas entre 1050 °C y 1175 °C, durante 2 h. Para los tratamientos térmicos de sinterización, las muestras en forma de pastillas se depositaron sobre una lámina de platino y se cubrieron con polvo de la misma composición para evitar al máximo la posible volatilización de los elementos alcalinos.

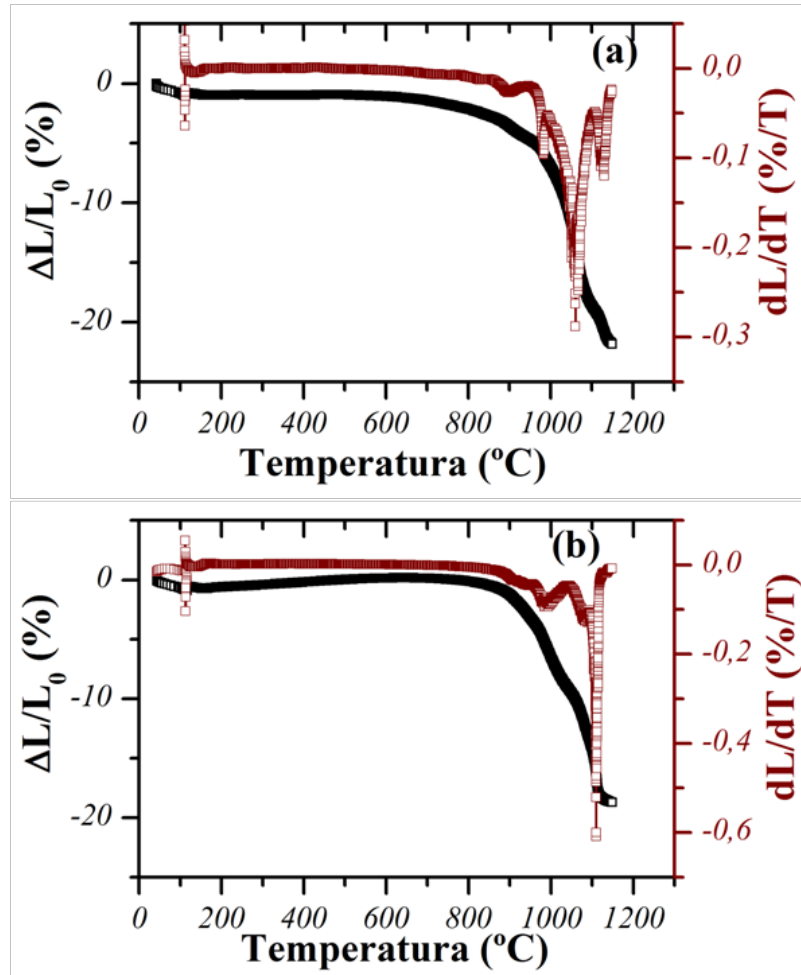


Figura 2.7.: Curvas de dilatometría para el (a) $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y el (b) $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$.

Una vez realizados los tratamientos térmicos de sinterización a distintas temperaturas, se analizó la densidad de las muestras mediante el método de Arquímedes. En la Figura 2.8 se presentan, a modo de ejemplo, las variaciones de densidad en función de la temperatura de sinterización para las cerámicas de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$ y $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,995}Yb_{0,005})O_{2,995}$.

Tal y como se ha observado mediante dilatometría, se aprecian variaciones significativas en función de la composición. En el caso del KNN puro, la densidad aumenta en función de la temperatura hasta alcanzar un máximo a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una $\rho = 4,31 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$ que corresponde a una $\rho_{rel} \sim 95\%$. A partir de esta temperatura, la densidad de la cerámica disminuye bruscamente.

Para el caso de las cerámicas de KNN dopadas con La e Yb, se aprecia el mismo comportamiento, un aumento de la densidad hasta alcanzar un máximo, en este caso, a $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un descenso brusco de la densidad para temperaturas más elevadas. En el caso del KNN dopado con lantano se obtiene una $\rho = 4,42 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$ correspondiente a una $\rho_{rel} \sim 98\%$, y para el caso del KNN dopado con iterbio, $\rho = 4,38 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$ correspondiente a una $\rho_{rel} \sim 97\%$. Densidades similares a las reportadas mediante técnicas complejas de sinterización como *Spark Plasma Sintering* [39].

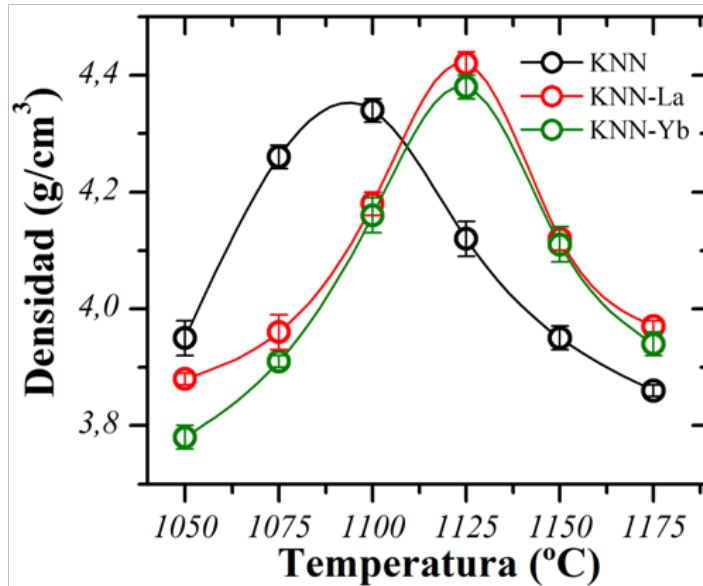


Figura 2.8.: Densidad de las cerámicas de KNN puro, KNN dopado con un 0,5 % de lantano y KNN dopado con un 0,5 % de iterbio en función de la temperatura de sinterización.

En la Figura 2.9, se presenta el perfil de sinterización para las cerámicas de KNN puro y derivados del KNN. Dado que se añadió aglomerante para favorecer el conformado de las pastillas, es necesario realizar un tratamiento térmico a 700 °C, con una velocidad de calentamiento lenta, para eliminar el aglomerante en su totalidad. Tal y como se puede apreciar, los perfiles de sinterización del KNN puro y las cerámicas derivadas del KNN son ligeramente distintos. Para la cerámica de KNN puro, la temperatura de sinterización óptima se sitúa a 1100 °C, mientras que para las cerámicas derivadas del KNN, la temperatura óptima de sinterización se sitúa a 1125 °C.

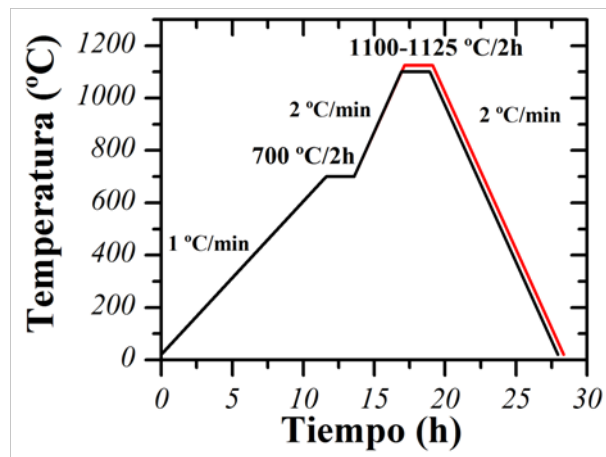


Figura 2.9.: Tratamiento térmico de sinterización para las cerámicas de KNN puro y el resto de cerámicas basadas en el KNN.

2.4. Resumen

La preparación de cerámicas de KNN requiere de distintos pasos que deben ser optimizados, tales como la homogeneización del tamaño de partícula de los reactivos, la mezcla y homogeneización de los reactivos en función de la composición deseada, la calcinación, su posterior molturación y finalmente la sinterización.

En primer lugar, la preparación de los reactivos es esencial para lograr una distribución de tamaño de partícula homogénea, ya que este parámetro puede influir en la síntesis y en las propiedades del material. En este caso, ha sido necesario optimizar las condiciones de molturación de cada reactivo para lograr obtener un tamaño de partícula pequeño, homogéneo y similar al resto de los reactivos. De este modo se asegura una buena homogeneización tras el mezclado.

En segundo lugar, debido a la previa preparación de los reactivos de partida, se ha logrado reducir la temperatura de calcinación de los materiales a preparar en más de 100 °C si se compara con las temperaturas de calcinación reportadas por la gran mayoría de autores. En el caso del niobiato de sodio y potasio y sus derivados, es preferible utilizar temperaturas de síntesis bajas, para minimizar las posibles pérdidas de elementos alcalinos por volatilización. Se ha establecido como temperatura y tiempo de calcinación de todos los compuestos a preparar, 700 °C durante 2 h.

En tercer lugar, se han establecido las temperaturas óptimas de sinterización en cada caso, obteniéndose densidades relativas por encima del 95 % en el caso del KNN puro y superiores al 97 % para las cerámicas derivadas del KNN. Densidades relativas similares a las obtenidas mediante técnicas de sinterizado complejas. Las temperaturas y tiempos de sinterización optimizados son para el caso del KNN puro, 1100 °C durante 2 h y para el caso de los compuestos derivados del KNN, 1125 °C durante 2 h.

Finalmente, debe destacarse que es necesario optimizar la ruta de procesamiento para cada composición o familia de composiciones. El método o ruta aquí descrito para obtener cerámicas de KNN o derivados, se podría utilizar a escala industrial, ya que son procesos ya utilizados en la industria. Además se obtienen cerámicas altamente densas sin la necesidad de utilizar métodos de sinterización complejos como prensado en caliente o *Spark Plasma Sintering*. Debe destacarse que las cerámicas preparadas presentan una buena estabilidad química bajo aire y no se ha observado un deterioro de las cerámicas después de la sinterización.

3. Dopaje en la posición A de la perovskita de $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$

3.1. Introducción

Una de las estrategias de mejora de las propiedades eléctricas de las cerámicas ferroeléctricas y piezoeléctricas es la adición de dopantes de tipo dador. Es decir, en el caso del $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ substituir Na^+ , K^+ , o ambos, por un ión con mayor número de oxidación, creando vacantes catiónicas en la posición A de la perovskita. Así, la generación de vacantes catiónicas facilita el movimiento de las paredes de dominio. Este hecho, en el caso de las cerámicas basadas en el PZT, induce un incremento de la permitividad eléctrica (ϵ'), de la polarización remanente (P_r) y de la constante electromecánica planar (k_p), entre otras [52, 97, 98]. Además, el dopaje con lantano, facilita la sinterización e inhibe el crecimiento cristalino [99].

En este sentido, numerosos grupos de investigación han logrado mejorar las propiedades de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo con la introducción de lantano o lantánidos en forma de dopante de tipo dador, ya sea en el BaTiO_3 [100], $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [101] o en cerámicas basadas en $(\text{Na},\text{Bi})\text{TiO}_3$ [102]. En el caso de los materiales basados en el KNN, recientemente se han preparado cerámicas de KNN dopadas con La [31, 53] o Ce [103], aunque todavía existen algunos aspectos estructurales y dieléctricos que generan cierta controversia en la comunidad científica.

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de los materiales basados en el niobato de sodio y potasio, $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, dopado en la posición A de la perovskita con elementos lantánidos. Se analizan, tanto el efecto de la concentración, como el tipo de lantánido introducido, pudiéndose evaluar, así, que factor presenta mayor influencia, tanto en la microestructura, como en las propiedades funcionales de los materiales preparados.

3.2. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-La

3.2.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)

Los diagramas de difracción de rayos X sobre polvo cristalino de las cerámicas de $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$ siendo $x \leq 0,0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,03$ y $0,05$, se muestran en la Figura 3.1. Los diagramas de difracción de rayos X muestran la formación de una estructura de tipo perovskita, ortorrómbica ($Amm2$).

Se obtuvo una única fase en la mayoría de los materiales preparados, a excepción de aquellos que presentan un mayor contenido de lantano, $x \geq 0,01$. La fase minoritaria se pudo asignar a la formación de $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, (PDF#01-070-5051). Esta fase secundaria presenta una estructura tipo bronce de wolframio, o *TTB* por sus siglas en inglés (*Tetragonal Tungsten Bronze*), rica en potasio, tal y como han observado distintos autores [43]. Este hecho denota la limitada solubilidad del La^{3+} en la estructura perovskita del KNN.

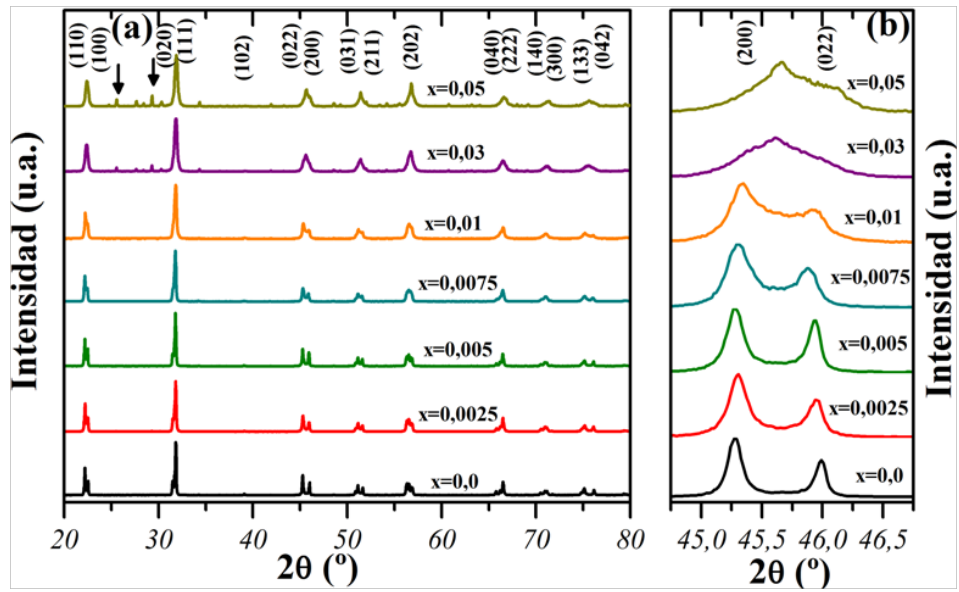


Figura 3.1.: (a) Diagramas de DRX de las cerámicas KNN-La. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . Las flechas denotan la formación de la fase secundaria $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, (PDF#01-070-5051).

Un examen en detalle de los máximos de difracción en el intervalo $44-47^\circ$, 2θ , pone de manifiesto un desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos menores o mayores en función de la concentración de dopaje, Figura 3.1 (b). Se puede apreciar,

también, como a concentraciones $x \geq 0,03$ los máximos de difracción correspondientes a los planos (200) y (022) tienden a solaparse. Este hecho puede deberse a un aumento de la heterogeneidad composicional debido a la limitada solubilidad del lantano en la estructura del KNN, así como a una disminución del tamaño de grano que podría dar lugar a un ensanchamiento de los máximos de difracción de rayos X.

Se analizaron los diagramas de difracción mediante un ajuste Le Bail, utilizando *FullProf* [104], con la finalidad de asignar los índices de Miller y determinar la evolución de los parámetros de celda en función de la concentración de dopante. En la Figura 3.2 se muestra el ajuste realizado para la cerámica de KNN dopada con La^{3+} para $x = 0,005$ con simetría ortorrómbica y grupo espacial *Amm2*. Se analizaron los parámetros de celda y los parámetros de ajuste para todas las cerámicas preparadas, los resultados obtenidos, junto con las densidades relativas de cada cerámica se presentan en la Tabla 3.1.

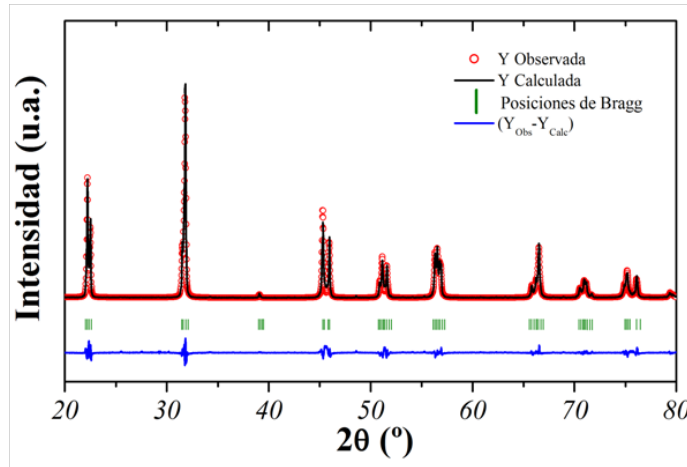


Figura 3.2.: Diagrama observado, calculado y curva diferencia de la difracción de rayos X para el compuesto $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,985}\text{La}_{0,005}]\text{NbO}_3$, grupo espacial *Amm2* con variables de ajuste $R_p = 14,2\%$, $R_{wp} = 15,6\%$, $R_B = 4,46\%$ y $\chi^2 = 2,53$.

Al analizar los resultados obtenidos mediante el ajuste Le Bail, no se observa un cambio brusco de los parámetros de celda al introducir La^{3+} en la posición A de la perovskita. En la Figura 3.3 se puede apreciar la variación de los parámetros de celda, y volumen en función de la concentración de lantano. La evolución de los parámetros de celda, junto con los diagramas de difracción mostrados en la Figura 3.1, muestran como la solubilidad de La^{3+} está limitada a concentraciones $x < 0,01$. A concentraciones más elevadas de La^{3+} aparece una fase secundaria rica en potasio y los parámetros de celda tienden a disminuir.

Tabla 3.1.: *Parámetros de celda, densidad relativa y variables de ajuste mediante método Le Bail para las cerámicas basadas en KNN dopadas con distinta concentración de lantano según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$.*

Concentración	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	$\rho_{rel.}$ (%)	χ^2	R _B
x=0,0	3,9476(8)	5,6380(1)	5,6686(1)	126,16(1)	95,3	2,29	4,45
x=0,0025	3,9487(1)	5,6414(2)	5,6670(2)	126,24(4)	96,5	2,38	5,21
x=0,005	3,9491(2)	5,6400(2)	5,6664(1)	126,21(3)	97,6	2,53	4,46
x=0,0075	3,9494(1)	5,6394(3)	5,6661(3)	126,20(4)	97,8	2,87	4,82
x=0,01	3,9496(1)	5,6382(3)	5,6614(3)	126,07(4)	94,6	3,16	4,63
x=0,03	3,9549(4)	5,6263(8)	5,6486(7)	125,69(8)	94,2	3,35	5,05
x=0,05	3,9522(7)	5,6209(9)	5,6329(8)	125,13(8)	93,8	3,42	5,28

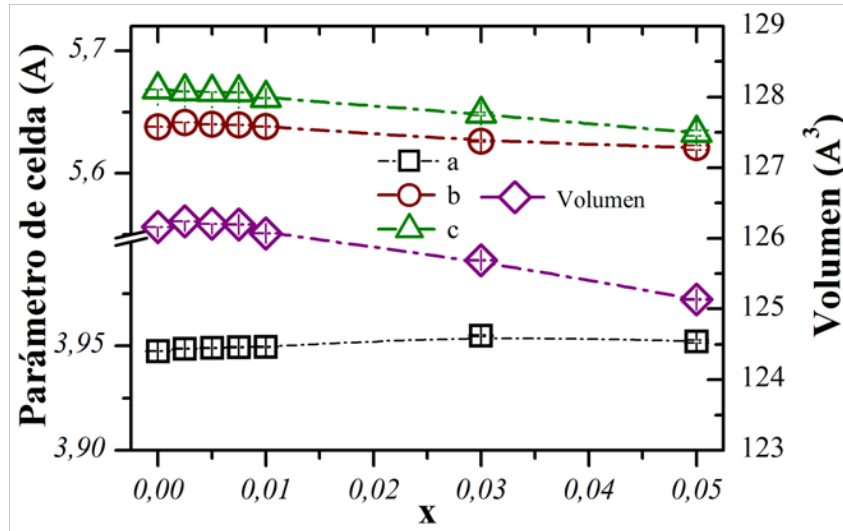


Figura 3.3.: *Evolución de los parámetros y volumen de celda en función de la concentración de lantano, según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$.*

Asimismo, se puede apreciar como la introducción de un elemento de tipo donador en la posición A de la estructura del KNN da lugar a un ligero aumento del volumen de celda para bajas concentraciones de dopante. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el efecto de la creación de vacantes catiónicas en la posición A de la perovskita. Por un lado, la introducción de La^{3+} debería provocar una reducción del tamaño de celda, mientras que, por otro lado, la generación de vacantes en la posición A de la perovskita podría provocar un aumento del tamaño de celda, debido a las repulsiones electrostáticas generadas. Así, ambos mecanismos entran en competición y, por lo tanto, el volumen de celda tan solo se modifica ligeramente.

Dado que el radio iónico del La^{3+} (1,03 Å) es muy similar al radio iónico del Na^+ (1,02 Å) y menor que el radio iónico del K^+ (1,38 Å) [105], no puede descartarse que el La^{3+} se pudiera introducir preferiblemente en sustitución del Na^+ , en lugar de una doble sustitución.

La espectroscopia Raman es una técnica sensible a las distorsiones del octaedro BO_6 (NbO_6 en este caso) de la estructura perovskita. En concreto, para el KNN con grupo espacial $\text{Amm}2$ presenta los modos de vibración activos en Raman: $4\text{A}_1 + 4\text{B}_1 + 3\text{B}_2 + \text{A}_2$. Las vibraciones pueden separarse en modos traslacionales de un catión aislado y, en modos internos de coordinación de los poliedros [106,107]. En este último caso, las vibraciones del octaedro NbO_6 son: $1\text{A}_{1g}(\nu_1) + 1\text{E}_g(\nu_2) + 2\text{F}_{1u}(\nu_3, \nu_4) + \text{F}_{2g}(\nu_5) + \text{F}_{2u}(\nu_6)$. De estas vibraciones, sólo los modos $\text{A}_{1g}(\nu_1)$, $\text{E}_g(\nu_2)$ y $\text{F}_{1u}(\nu_3)$ son modos de tensión o *stretching*, mientras que el resto corresponden a modos de flexión o *bending*, tal y como se puede apreciar en la Figura 3.4.

En el caso de la perovskita de KNN, los modos de vibración descritos suelen aparecer en una región amplia del espectro, desde 200 hasta 900 cm^{-1} , aproximadamente. En concreto, el modo $\text{A}_{1g}(\nu_1)$ es de especial interés en los sistemas con estructura perovskita, ya que es un modo de vibración simétrico del octaedro BO_6 y suele aparecer como un modo intenso a $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$. A menor frecuencia, y menor intensidad aparece el modo asimétrico $\text{E}_g(\nu_2)$ [108].

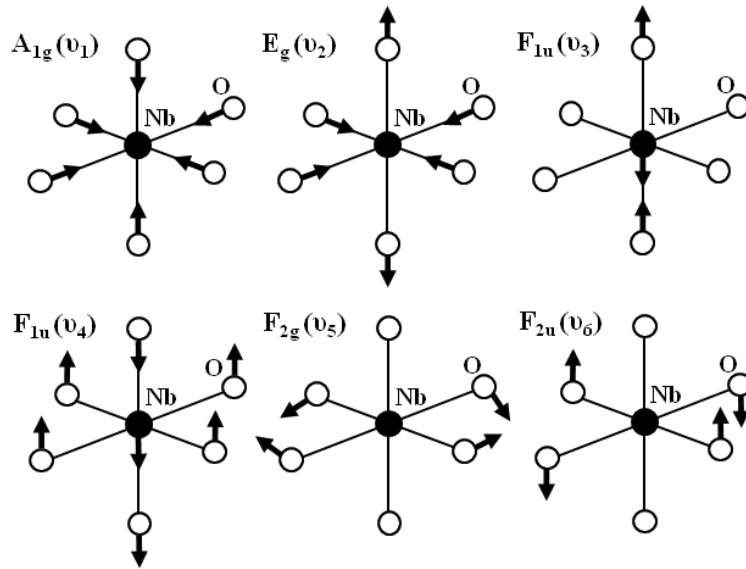


Figura 3.4.: Representación esquemática de los modos de vibración interna del octaedro NbO_6 donde los modos $\nu_1 - \nu_3$ corresponden a modos de tensión y los modos $\nu_4 - \nu_6$ a modos de flexión.

Los modos de vibración Raman confirman que las cerámicas de KNN dopadas con lantano presentan una estructura cristalina de tipo perovskita [108], Figura 3.5 (a). La forma de las bandas no varía de una manera significativa en función de la concentración de La^{3+} añadido excepto para altas concentraciones de dopante.

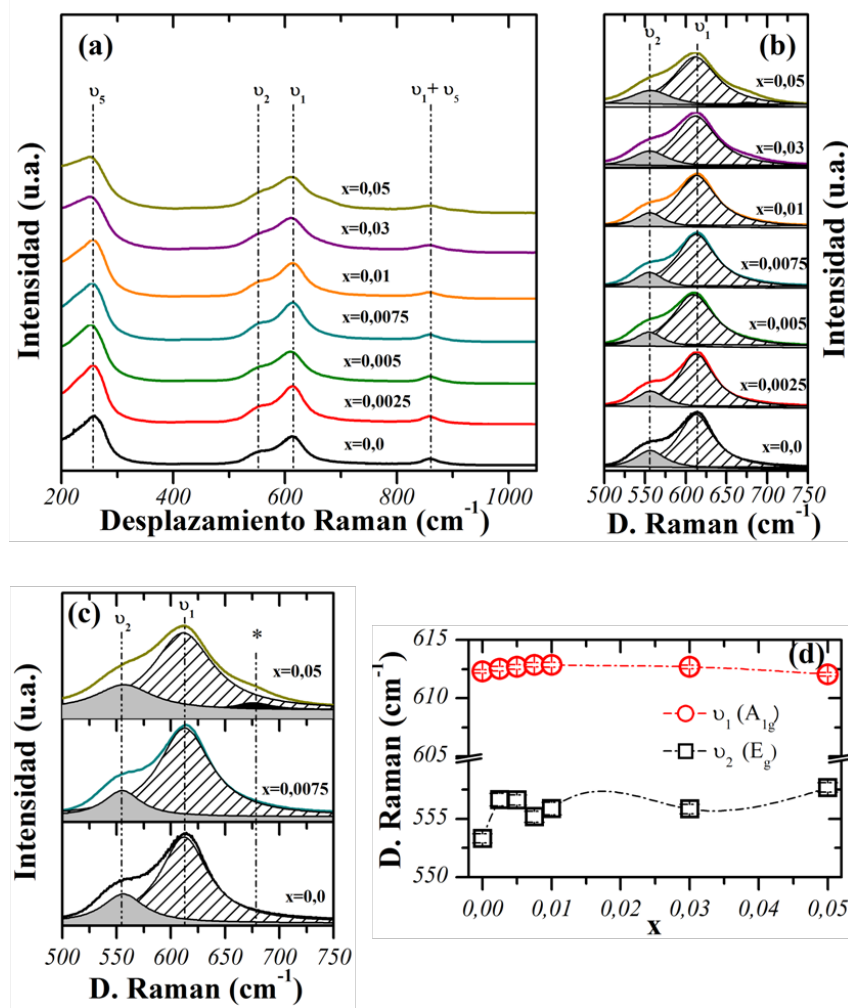


Figura 3.5.: (a) Espectros Raman de los materiales cerámicos KNN-La. (b) ampliación del espectro Raman en el intervalo entre 500 y 750 cm^{-1} . Las curvas Lorentzianas (—) representan los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$. (c) Ampliación del espectro Raman de las cerámicas de KNN puro y dopadas con $x=0,0075$ y $x=0,05$ de lantano, * denota la presencia de fase secundaria. (d) Evolución del desplazamiento Raman de las vibraciones $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ en función de la concentración de lantano introducido, según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$.

Así, para concentraciones $x > 0,01$, la banda asociada al modo de vibración E_g (ν_2) se ensancha de manera significativa y se aprecia la aparición de una nueva banda de vibración alrededor de ~ 675 cm^{-1} . Este hecho puede verse con mayor detalle en

la Figura 3.5 (b), donde se detalla una ampliación de la región del espectro Raman comprendido entre 500 cm^{-1} y 750 cm^{-1} . La aparición de una nueva banda de vibración a mayor frecuencia se puede asociar a la formación de la fase secundaria rica en potasio con estructura tipo bronce de wolframio, tal y como se ha observado en materiales isoestructurales a $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ [109–111]. En la Figura 3.5 (c) se puede apreciar con mayor detalle la aparición de un modo de vibración asociado a la fase secundaria.

Al analizar los modos de vibración asociados a $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$, Figura 3.5 (d), se puede observar un ligero desplazamiento del modo de vibración antisimétrico ν_2 con respecto al KNN puro, mientras que el modo de vibración totalmente simétrico ν_1 se mantiene prácticamente constante al aumentar la concentración de dopante. Este hecho podría deberse tanto al aumento del desorden en la estructura del KNN, como a la generación de vacantes catiónicas al introducir el La^{3+} .

3.2.2. Análisis microestructural (SEM y TEM)

Las micrografías SEM de las cerámicas de KNN dopadas con lantano se presentan en la Figura 3.6 (a-g). Para el caso de la cerámica de KNN puro se aprecia la típica morfología de los sistemas basados en KNN: granos cuboidales con una distribución de tipo bimodal, Figura 3.6 (a). En cambio, se aprecia una variación de la morfología en función de la concentración de dopante. Por un lado, para bajas concentraciones de dopante, $x \leq 0,0075$, se observa la misma morfología cuboidal y bimodal del KNN, Figura 3.6 (a-c). Mientras que, por otro lado, a medida que aumenta la concentración de La^{3+} desaparece claramente el carácter bimodal del tamaño de grano y se observa como los granos pierden ligeramente la morfología cuboidal, apareciendo formas redondeadas, Figura 3.6 (e-g).

Se analizó mediante el método de la intersección de Fullman [112], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 3.6 (h). En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio. Así, para bajas concentraciones de dopante, $x \leq 0,005$, el tamaño de grano disminuye ligeramente y se pierde el carácter bimodal, característico del KNN. Mientras que, para concentraciones elevadas de dopante, $x \geq 0,0075$, se aprecia una drástica disminución del tamaño de grano, llegando a obtenerse cerámicas que presentan un tamaño de grano inferior a los 500 nm, Figura 3.6 (f, g).

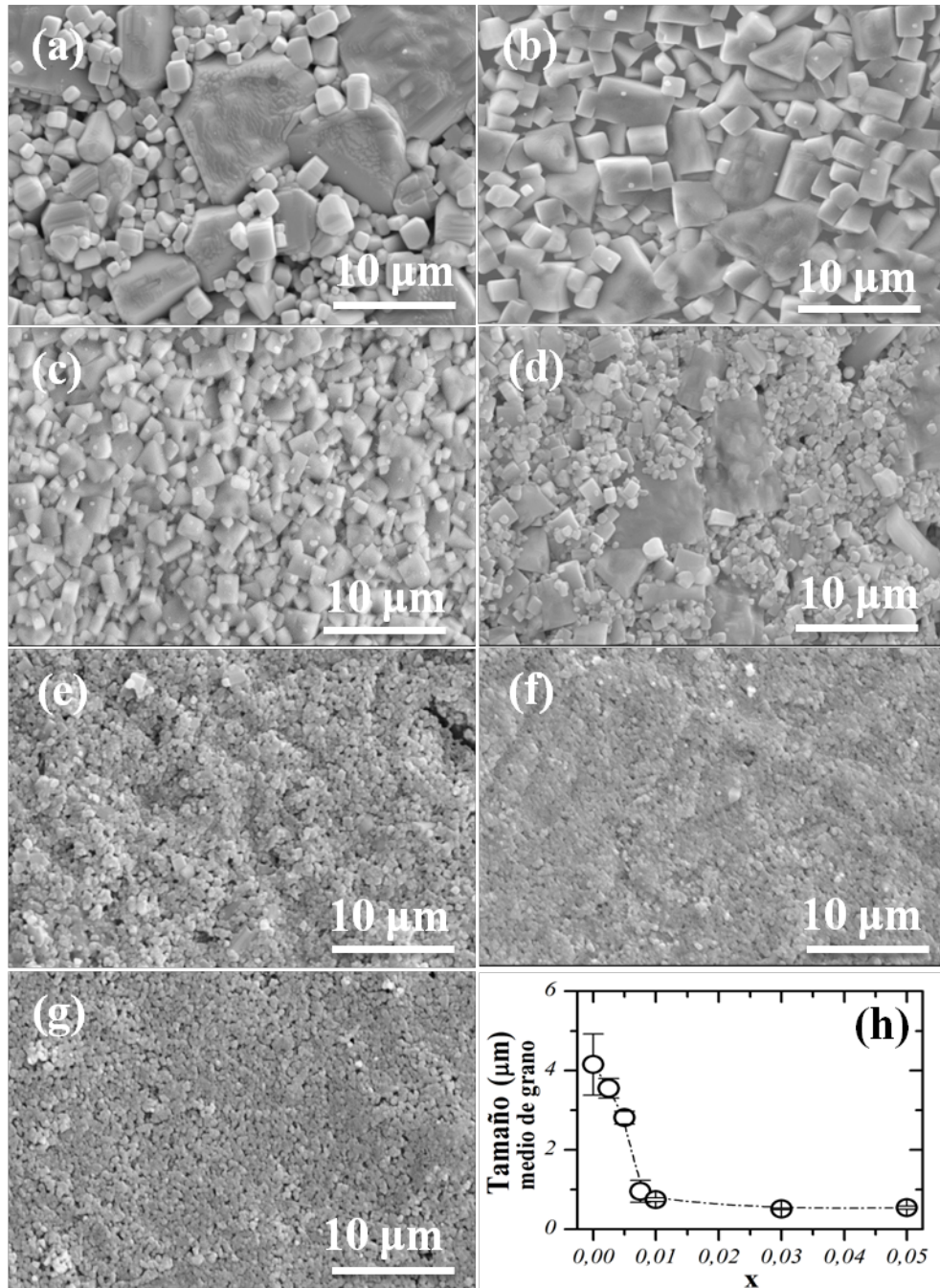


Figura 3.6.: Micrografías de los materiales cerámicos basados en KNN (a) sin dopar, y dopados con La (b) $x=0,0025$, (c) $x=0,005$, (d) $x=0,0075$, (e) $x=0,01$, (f) $x=0,03$ y (g) $x=0,05$. (h) Evolución del tamaño de grano medio en función de la concentración de La.

Los resultados ponen de manifiesto un cambio drástico en el tamaño medio de grano alrededor de concentraciones de dopante de $x = 0,005$. Este hecho corrobora la

tendencia observada mediante DRX y espectroscopia Raman, donde, para concentraciones $x \geq 0,0075$ de La^{3+} se aprecia un ligero cambio de tendencia ligado probablemente a la formación de la fase secundaria.

El estudio mediante HRTEM (microscopia electrónica de transmisión de alta resolución), Figura 3.7, y difracción de electrones de área seleccionada (SAED), Figura 3.8, se llevó a cabo para las cerámicas de $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-3x}\text{La}_x]\text{NbO}_3$ siendo $x = 0,005$. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la información estructural suministrada mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman, que aporta, además, valiosa información adicional referente a la microestructura de los materiales. La caracterización estructural por HRTEM de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ descrita en la bibliografía se limita a estudios llevados a cabo por Malic *et al.* o H. J. Lee *et al.* [95,113,114]. En estos trabajos, recibe una especial atención la formación de granos anormalmente grandes observados en el KNN sin dopar o al ser dopado, favorecidos por la formación de una fase líquida. Dado que este hecho es ampliamente conocido, el análisis de las cerámicas de KNN dopadas con La^{3+} se centró en la obtención de información estructural de este sistema.

En la Figura 3.7 se muestran las imágenes de alta resolución a lo largo de los ejes $[011]$, Figura 3.7 (a), y $[010]$, Figura 3.7 (b), para el $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,985}\text{La}_{0,005}]\text{NbO}_3$. Se presentan insertadas en las imágenes de HRTEM las simulaciones de las imágenes de HRTEM obtenidas a partir del análisis de los resultados de difracción de rayos X, empleando un desenfoque de $\Delta f = -400 \text{ \AA}$ y un espesor $t = 40 \text{ \AA}$, donde se aprecia una buena correspondencia con la imagen obtenida experimentalmente. En estas condiciones, las manchas negras corresponden a los cationes más pesados (Nb), mientras que las manchas menos intensas corresponden a los átomos de Na/K/La. Asimismo, se observan los espaciados correspondientes a los parámetros de celda del sistema estudiado.

Los diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) correspondientes a un cristal de $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,985}\text{La}_{0,005}]\text{NbO}_3$ se muestran en la Figura 3.8 orientados a lo largo de los ejes de zona $[011]$, $[010]$ y $[110]$. Los diagramas obtenidos se indexaron como una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Amm2$, utilizando los parámetros obtenidos mediante el ajuste Le Bail para esta composición, Tabla 3.1. Los resultados no muestran la presencia de superestructuras provocadas por el dopaje con La^{3+} , ni la segregación de fases secundarias entre granos, confirmando la formación de una única fase.

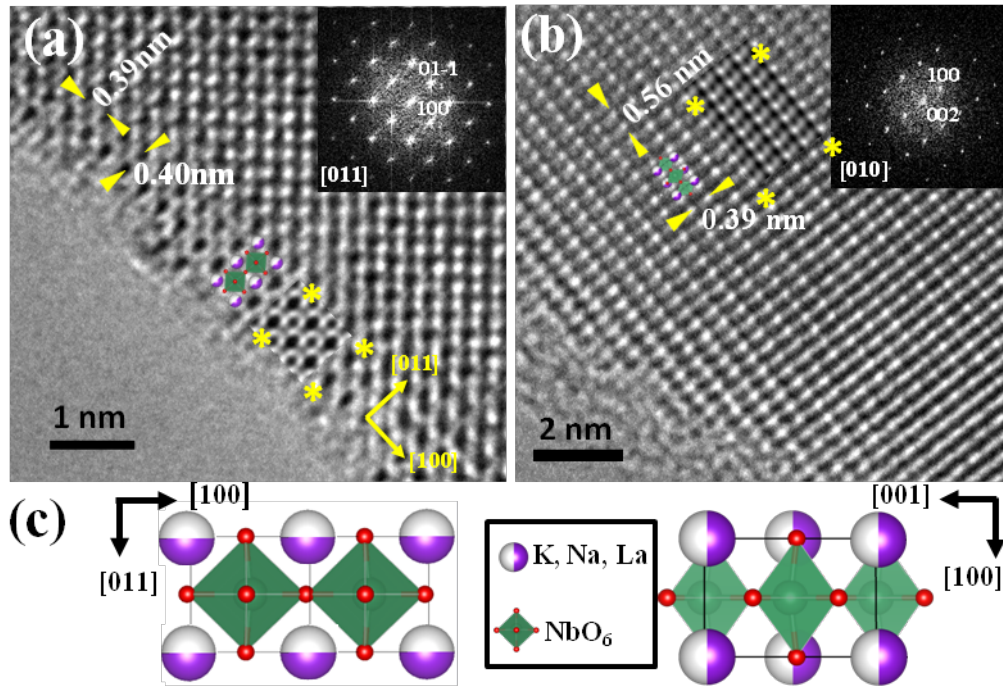


Figura 3.7.: (a), (b) Imágenes HRTEM orientadas a lo largo de los ejes de zona $[011]$ y $[010]$ correspondientes a un cristal de $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}NbO_3]$, con sus respectivas Transformadas de Fourier. Se muestran superpuestas, entre asteriscos, las simulaciones de HRTEM ($\Delta f = -400$ Å y $t = 40$ Å), así como, las proyecciones de la celda unidad. (c) Proyección de las celdas unidad a lo largo de $[011]$ y $[010]$.

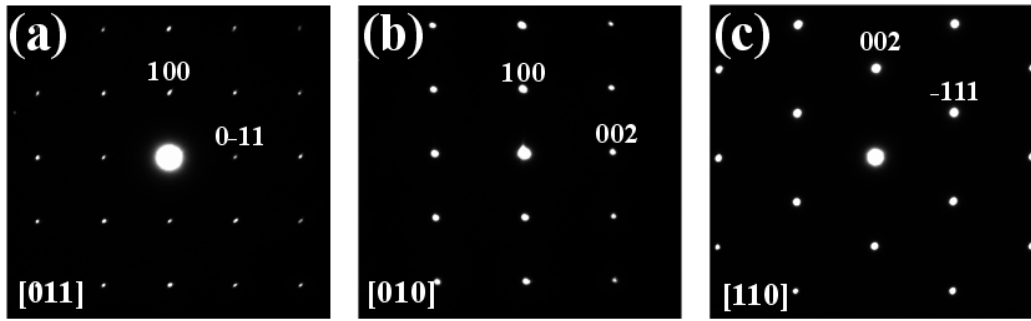


Figura 3.8.: Diagramas de difracción de electrones (SAED) correspondientes a los ejes de zona (a) $[011]$, (b) $[010]$ y (c) $[110]$ de la cerámica $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$.

Mediante microscopía electrónica de barrido, (SEM), no se pudo apreciar la fase secundaria debido al reducido tamaño de grano observado al dopar el KNN con altos contenidos de lantano. Así, se analizó también la cerámica con un alto contenido de lantano, $x = 0,05$, con la finalidad de localizar la presencia de la fase secundaria

y determinar su estructura y microestructura. En la Figura 3.9 (a) se muestra la imagen de alta resolución de un cristal perteneciente a la fase secundaria con composición nominal $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ a lo largo del eje $[100]$. En la imagen de HRTEM se ha superpuesto la simulación de HRTEM a partir de los datos cristalográficos obtenidos (PDF#01-070-5051), utilizando un desenfoque $\Delta f = -200 \text{ \AA}$ y un espesor $t = 90 \text{ \AA}$. Se puede apreciar una buena concordancia entre la imagen experimental y el ajuste obtenido. Asimismo, se observa un espaciado entre planos correspondientes a los parámetros de red, $a = 12,549(3) \text{ \AA}$, $c = 3,978(2) \text{ \AA}$ de la estructura tipo bronce de wolframio, correspondientes a la fase secundaria.

En la Figura 3.9 (b) se presenta el diagrama SAED de la fase secundaria $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ orientado a lo largo del eje $[111]$. El diagrama obtenido se indexó con una estructura tetragonal y con grupo espacial $P4/mbm$ correspondiente a la fase secundaria TTB . Estos resultados corroboran los obtenidos mediante difracción de rayos X, ya que sólo se logró localizar la fase secundaria en las cerámicas dopadas con una elevada concentración de lantano.

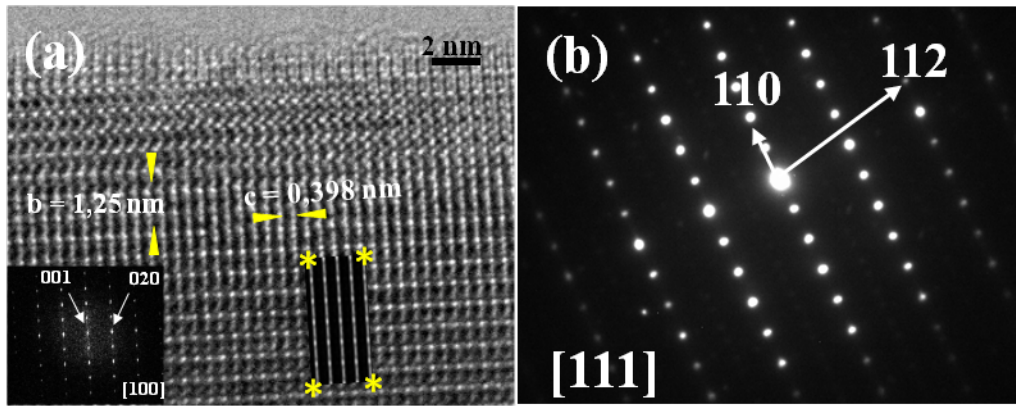


Figura 3.9.: (a) Imagen HRTEM correspondientes a un cristal de la fase secundaria, $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, orientado a lo largo de los ejes de zona $[100]$, con su correspondiente Transformadas de Fourier. Se muestra superpuesta, entre asteriscos, la simulación de HRTEM ($\Delta f = -200 \text{ \AA}$ y $t = 90 \text{ \AA}$). (b) Diagrama de difracción de electrones (SAED) de la fase secundaria $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ correspondiente al eje de zona $[111]$.

3.2.3. Propiedades dieléctricas

En la Figura 3.10 (a) y (b) se representa la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas (10 kHz) en función de la temperatura para las cerámicas de KNN-La.

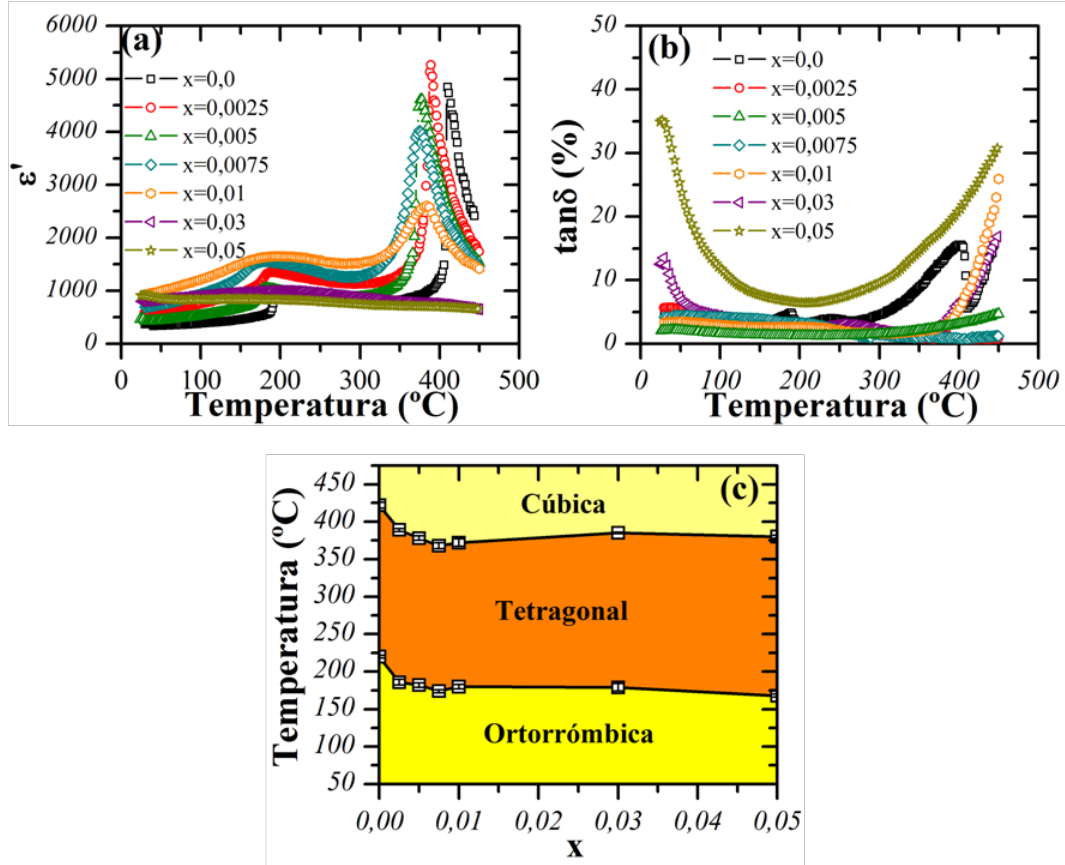


Figura 3.10.: (a) Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en KNN dopadas con lantano. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura para las cerámicas de KNN dopadas con La^{3+} . (c) Evolución de T_{O-T} y T_C en función de la concentración de lantano, según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]NbO_3$.

Los resultados muestran dos comportamientos distintos en función de la concentración de La^{3+} . Por un lado, para concentraciones $x \leq 0,01$ de lantano se aprecian claramente las típicas anomalías dieléctricas de las cerámicas de KNN. La primera anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}) se observa alrededor de 200 $^{\circ}C$, y una segunda anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica (T_C) a mayor temperatura, alrededor de 350 - 420 $^{\circ}C$ dependiendo de la concentración de La^{3+} , con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica. En cambio, para concentraciones $x \geq 0,03$ se observa como ambas anomalías dieléctricas se ensanchan.

Asimismo, para bajas concentraciones de lantano se aprecia como las pérdidas dieléctricas, Figura 3.10 (b), se mantienen prácticamente constantes y con valores inferiores al 5 %, hasta temperaturas cercanas a la transición de fase ferroeléctrica-

paraeléctrica. En cambio, a medida que aumenta la concentración de dopante, las pérdidas dieléctricas aumentan considerablemente, incluso a baja temperatura, como en el caso de las cerámicas dopadas con $x \geq 0,03$ de La^{3+} . Estudios preliminares de KNN dopado con lantano muestran un comportamiento similar [53, 54].

En la Figura 3.10 (c) se muestra la evolución de las temperaturas de las transiciones de fase en función de la concentración de dopante. Nuevamente, se puede apreciar el mismo comportamiento observado tanto para la evolución de los parámetros de celda como para el desplazamiento Raman de las cerámicas en función de la concentración de La^{3+} . Así, para concentraciones bajas ($x \leq 0,01$), ambas transiciones de fase se desplazan a menor temperatura al aumentar ligeramente la concentración de elemento dopante. En cambio, para concentraciones $x > 0,01$ se aprecia un ligero aumento de la temperatura de las transiciones de fase y éstas se observan de una manera menos clara.

El ensanchamiento del máximo de la permitividad correspondiente a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica de las cerámicas de KNN dopadas con lantano sugiere un desviamiento de la ley de Curie-Weiss con el incremento de la concentración de La^{3+} . Así, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (5 kHz - 1 MHz), para todas las muestras, con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de dicha transición. En la Figura 3.11 (a) se presenta, a modo de ejemplo, el comportamiento de la muestra de KNN-La $x = 0,0075$, donde se aprecia claramente como el máximo de la permitividad es independiente de la frecuencia. Se observó el mismo comportamiento para todas las cerámicas preparadas.

No obstante, en las cerámicas de KNN dopadas con lantano, a medida que aumenta la concentración de dopante, se observa un ligero ensanchamiento del máximo en comparación con el KNN puro. Así, la transición de fase del KNN dopado tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que suponen un desorden local dentro de la estructura. En el caso de las cerámicas de KNN dopadas con lantano podría ser debido a la generación de desorden composicional provocado por la ocupación aleatoria de los átomos de La^{3+} en la posición A de la perovskita de KNN.

La difusividad, γ , de la transición de fase fue determinada mediante la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m = C^{-1}(T - T_m)^\gamma$ [115]. La Figura 3.11 (b) muestra la representación de $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de KNN con

diferentes concentraciones de lantano. Todas las muestras se ajustan a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta extraída de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada.

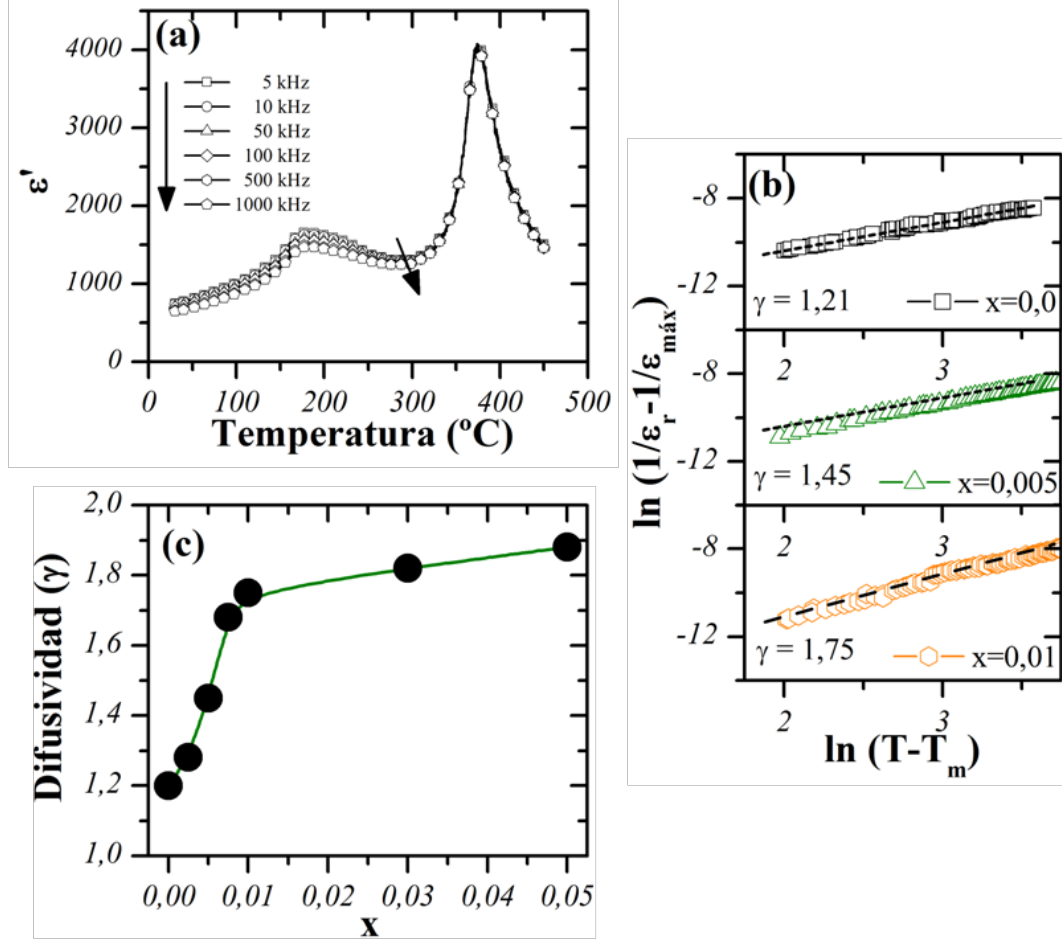


Figura 3.11.: (a) Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el KNN-La $x=0,0075$. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en KNN dopadas con lantano, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. (c) Evolución de la difusividad γ en función de la concentración de lantano.

Los valores de γ en función del contenido de La^{3+} se representan en la Figura 3.11 (c). En la cerámica sin dopar, KNN puro, el valor de γ es de 1,18. A medida que aumenta la concentración de lantano el valor de difusividad aumenta de una forma gradual hasta alcanzar un valor $\gamma = 1,75$ para la cerámica de KNN dopada con $x = 0,01$. A partir de esta concentración los valores de difusividad aumentan ligeramente hasta un valor de $\gamma = 1,88$, para $x = 0,05$. El aumento de los valores de γ indica el aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de La^{3+} en la

estructura perovskita del KNN y la consiguiente generación de vacantes catiónicas. Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas basadas en KNN dopadas con La^{3+} se presentan en la Figura 3.12 (a) y (b). La adición de pequeñas cantidades de dopante incrementa significativamente la permitividad relativa, Figura 3.12 (c), hasta alcanzar un valor máximo para $x = 0,0075$. A partir de esta concentración, se observa una ligera disminución de la permitividad.

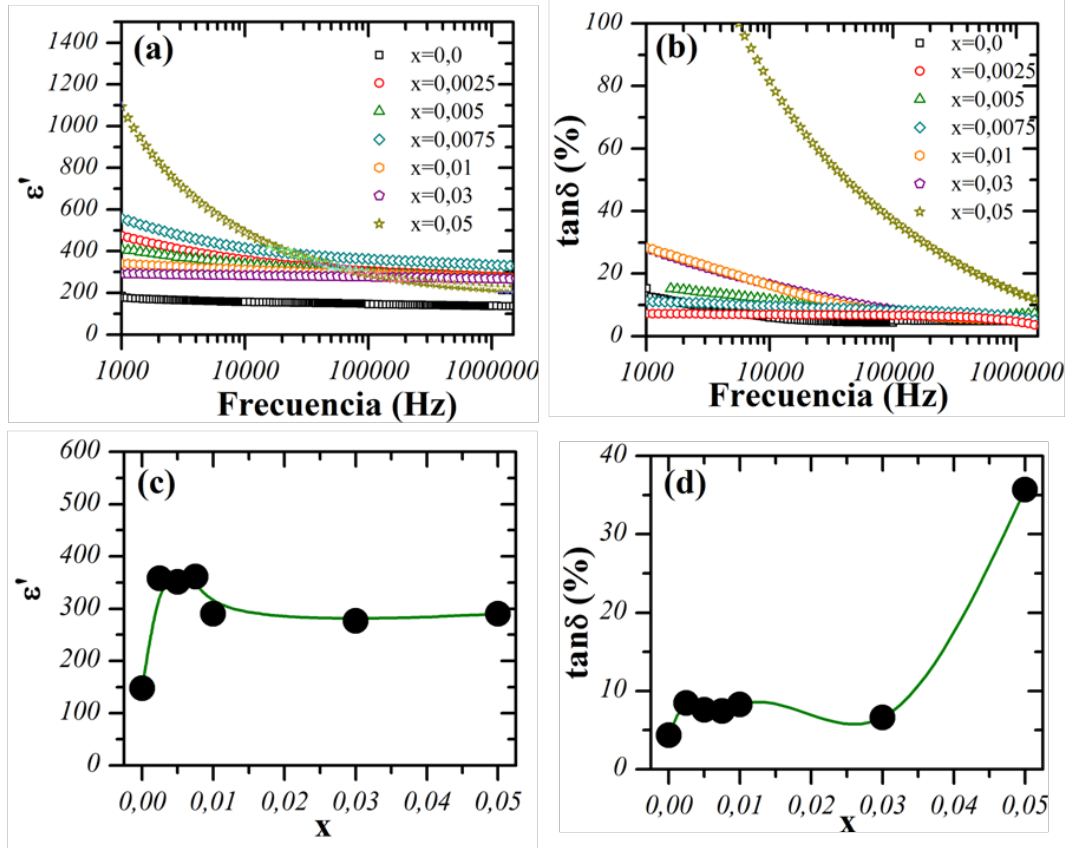


Figura 3.12.: Permitividad relativa (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la frecuencia para las cerámicas de KNN dopadas con diferentes contenidos de La^{3+} . Evolución de la permitividad relativa (c) y las pérdidas dieléctricas (d) a 100 kHz en función de la concentración de lantano, según la fórmula $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-3x}\text{La}_x]\text{NbO}_3$.

Se observó el mismo comportamiento al analizar las pérdidas dieléctricas de las cerámicas al aumentar la concentración de elemento dopante. Se aprecia un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas hasta alcanzar el límite de solubilidad. A partir de $x = 0,03$, las pérdidas dieléctricas aumentan de una manera brusca. Este hecho puede ser debido a la formación de la fase secundaria para altos dopajes y a la

posible pérdida de la estequiometría al introducir elevados contenidos de dopante. El aumento de la permitividad al añadir un dopante de tipo dador, junto con el aumento de las pérdidas dieléctricas, ha sido descrito tanto para cerámicas de KNN [53], como para otros sistemas [101,116].

3.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoelectricas

La Figura 3.13 (a) muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en KNN dopados con lantano obtenidos a temperatura ambiente y a 1 Hz. Tal y como se puede apreciar, el dopaje con La en la posición A de la perovskita, provoca un ligero aumento de la polarización remanente P_r y del campo coercitivo E_c .

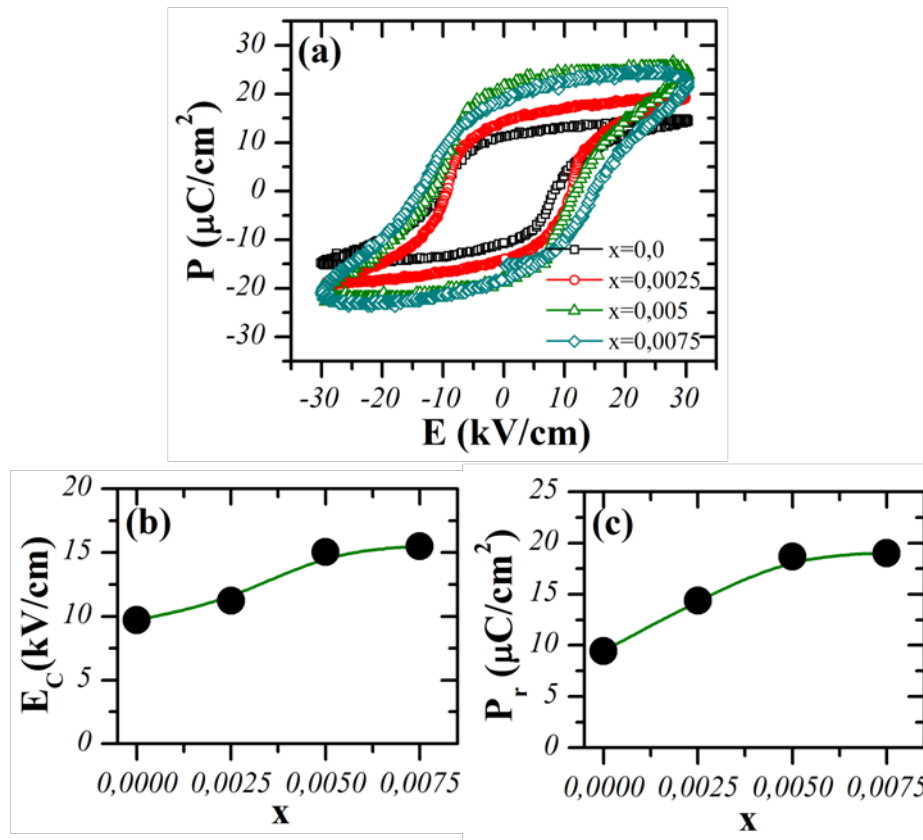


Figura 3.13.: (a) Ciclos de histéresis de las muestras KNN-La. (b) Variación del campo coercitivo, E_c , y (c) de la polarización remanente, P_r , para las muestras de KNN dopadas.

Se han representado solamente los ciclos de histéresis asociados a las cerámicas de KNN dopadas con baja concentración de lantano, $x \leq 0,0075$. Las cerámicas con

mayor concentración, $x > 0,0075$, presentan una repuesta de polarización asociada a fenómenos de conducción, es decir, presentan una respuesta al campo aplicado típica de un efecto de corriente resistiva. Este efecto se debe a las elevadas pérdidas dieléctricas relacionadas con el elevado dopaje en la posición A de la perovskita de KNN, así como a la formación de la fase secundaria.

La Figura 3.13 (b) y (c) muestra la evolución de P_r y E_c en función de la concentración de dopante. Al introducir pequeñas cantidades de dopante, se aprecia un ligero aumento de la P_r y E_c . El aumento de la P_r está relacionado con el dopaje de tipo dador, tal y como se ha descrito para sistemas basados en PZT, BZT o BNT-BT [97,101,102]. En cambio, cabría esperar un ligero descenso del campo coercitivo, típico de una material ferroeléctrico blando. El ligero aumento del E_c puede deberse a la disminución del tamaño de grano [52,117].

En la Figura 3.14 se presenta la variación de las constantes piezoeléctricas d_{31} (pC/N), d_{33} (pC/N) y la constante electromecánica planar k_p , para las cerámicas de KNN dopadas con La^{3+} .

No se pudieron analizar las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas con alto dopaje de La ($x > 0,0075$), ya que, tal y como se ha comentado anteriormente, las cerámicas presentan una elevada conductividad. En cambio, para bajas concentraciones de dopante, los resultados muestran una mejora de las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas.

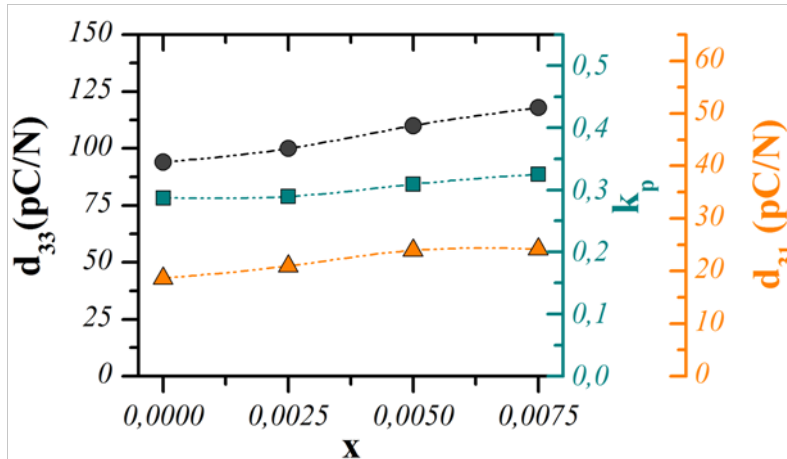


Figura 3.14.: Evolución de las propiedades piezoeléctricas de los materiales basados en KNN dopados con lantano, según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}La_x]/NbO_3$.

3.3. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-Ln

3.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)

El análisis estructural de los compuestos $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}Ln_x]NbO_3$ con $x = 0, 0$ y $0,005$ siendo $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ y Eu , se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX). En la Figura 3.15 (a) se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos se ha obtenido una única fase con estructura ortorrómbica y grupo espacial $Amm2$.

Al analizar los diagramas de difracción obtenidos en cada caso, se observa como los máximos de difracción se desplazan ligeramente a ángulos menores con respecto al KNN puro. Este efecto se puede apreciar de una forma más clara al analizar los máximos de difracción correspondientes a los planos (022) y (200), Figura 3.15 (b). Este hecho, junto con la obtención de una única fase, pone de manifiesto que los elementos dopantes entran dentro de la estructura del KNN sin cambiar ni su estructura ortorrómbica ni su grupo espacial, aumentando ligeramente el tamaño de celda con respecto al KNN puro.

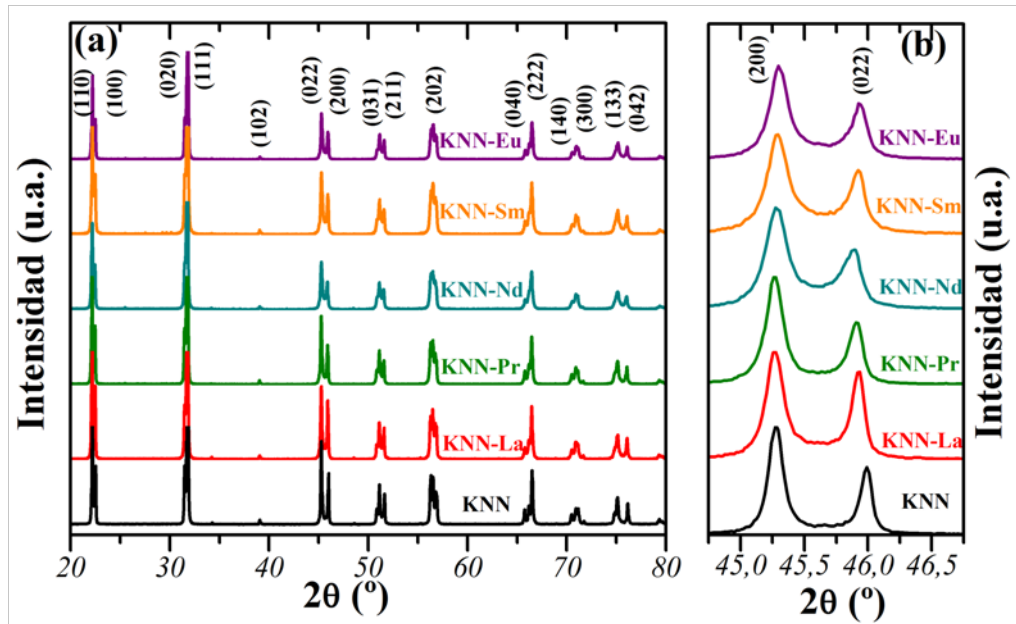


Figura 3.15.: (a) Diagramas de DRX de las cerámicas KNN-Ln. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° .

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Le Bail con el objetivo de determinar los parámetros de celda y establecer la asignación de los índices de Miller de los compuestos estudiados utilizando *FullProf* [104]. En la Figura 3.16 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste realizado para el compuesto KNN-Sm de simetría ortorrómbica y considerando el grupo espacial *Amm*2. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros de celda, la densidad relativa y los resultados de los ajustes realizados para todos los compuestos.

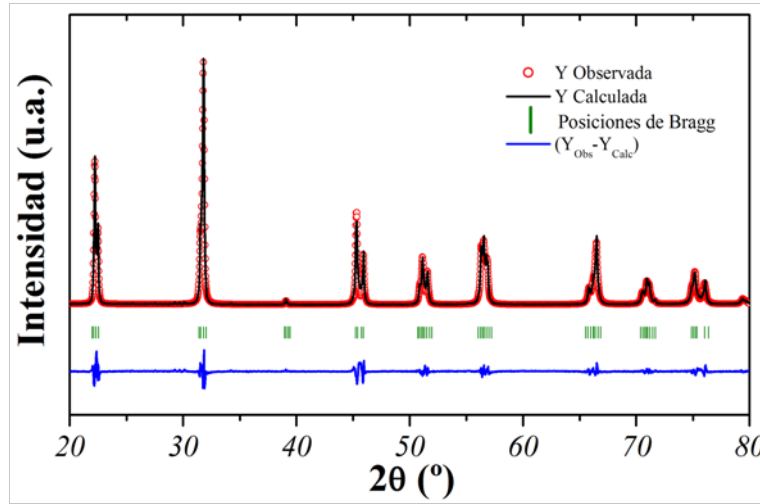


Figura 3.16.: Diagrama observado, calculado y curva diferencia de la difracción de rayos X para el compuesto $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}Sm_{0,005}]NbO_3$, grupo espacial *Amm*2, con variables de ajuste $R_p = 12,3\%$, $R_{wp} = 15,9\%$, $R_B = 2,63\%$ y $\chi^2 = 4,16$.

Tabla 3.2.: Parámetros de celda, densidad relativa y variables de ajuste mediante método Le Bail para las cerámicas basadas en KNN dopadas con La, Pr, Nd, Sm y Eu según la fórmula $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-3x}Ln_x]NbO_3$.

Compuesto	Radio I. (Å) [105]	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	$\rho_{rel.}$ (%)	χ^2	R_B
KNN	1,02-1,38	3,9476(8)	5,6380(1)	5,6686(1)	126,16(1)	95,3	2,29	4,45
KNN-La	1,03	3,9491(2)	5,6400(2)	5,6664(1)	126,21(3)	97,6	2,53	4,46
KNN-Pr	0,99	3,9475(1)	5,6394(2)	5,6697(2)	126,22(4)	97,3	3,53	1,39
KNN-Nd	0,98	3,9513(1)	5,6386(2)	5,6671(2)	126,26(1)	98,1	3,87	1,82
KNN-Sm	0,96	3,9496(1)	5,6400(2)	5,6691(2)	126,28(3)	97,8	4,16	2,63
KNN-Eu	0,95	3,9483(1)	5,6396(2)	5,6690(2)	126,23(2)	97,7	4,35	2,05

Al analizar los resultados obtenidos, se puede apreciar un ligero aumento de volumen de celda para todas las cerámicas. Aunque los radios iónicos de los lantánidos sean ligeramente inferiores a los radios iónicos de Na^+ (1,02 Å) y K^+ (1,38 Å) [105], tal

y como se ha comentado anteriormente, Sección 3.2, este hecho puede deberse a la creación de vacantes catiónicas en la posición A de la perovskita.

En la Figura 3.17 se presenta la variación de los parámetros de celda de las cerámicas basadas en el KNN al ser dopadas con elementos lantánidos, en función del radio iónico del lantánido. Al analizar la tendencia de los parámetros de celda se puede apreciar como éstos no se modifican significativamente en función del lantánido, aunque sí se observa un ligero aumento del volumen de celda. Dado que la cantidad de dopante añadido es pequeña, sería necesario emplear técnicas como difracción de neutrones de alta resolución para establecer de una forma más precisa la influencia del agente dopante en la estructura del KNN.

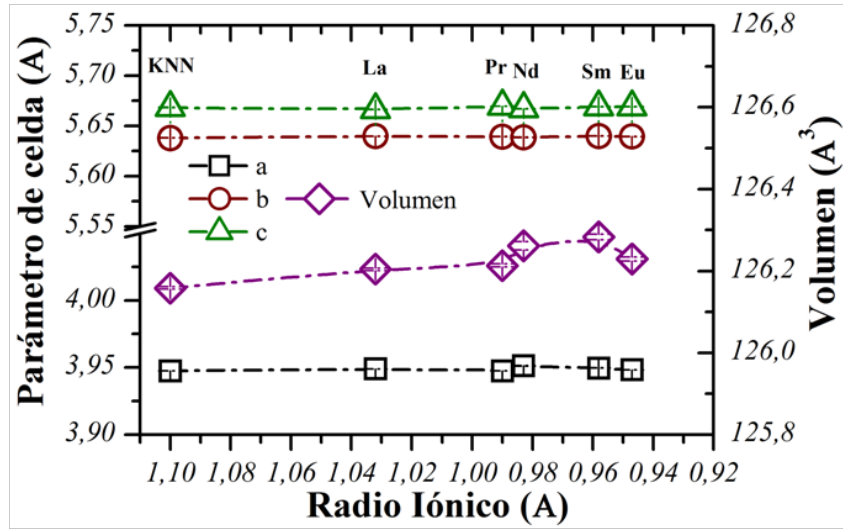


Figura 3.17.: Evolución de los parámetros y volumen de celda en función del radio iónico del lantánido.

Los espectros Raman de los materiales cerámicos de KNN dopados con distintos elementos lantánidos se muestran en la Figura 3.18 (a). En todos los casos se observan los principales modos de vibración asociados al octaedro BO_6 de la perovskita [108].

La región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se muestra en la Figura 3.18 (b), donde se observa un ligero desplazamiento del modo de vibración $E_g(\nu_2)$ hacia mayor frecuencia para todas las cerámicas de KNN-Ln. Para evidenciar este efecto, se ha representado el desplazamiento Raman de los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ en función del elemento dopante en orden creciente de radio iónico, Figura 3.18 (c).

Este cambio puede deberse, tal y como se ha comentado anteriormente en la Sección 3.2, a un aumento del desorden en la estructura perovskita al generar vacantes catiónicas

provocadas por la introducción de un elemento dopante de tipo dador. Debe destacarse que no se aprecia una tendencia clara en función del radio iónico del lantánido introducido. La distorsión en los ángulos O-Nb-O se produce por la incorporación de Ln^{3+} dentro de la estructura perovskita. De esta forma, la espectroscopia Raman confirma, junto con la DRX, la introducción de los elementos dopantes en la posición A de la perovskita.

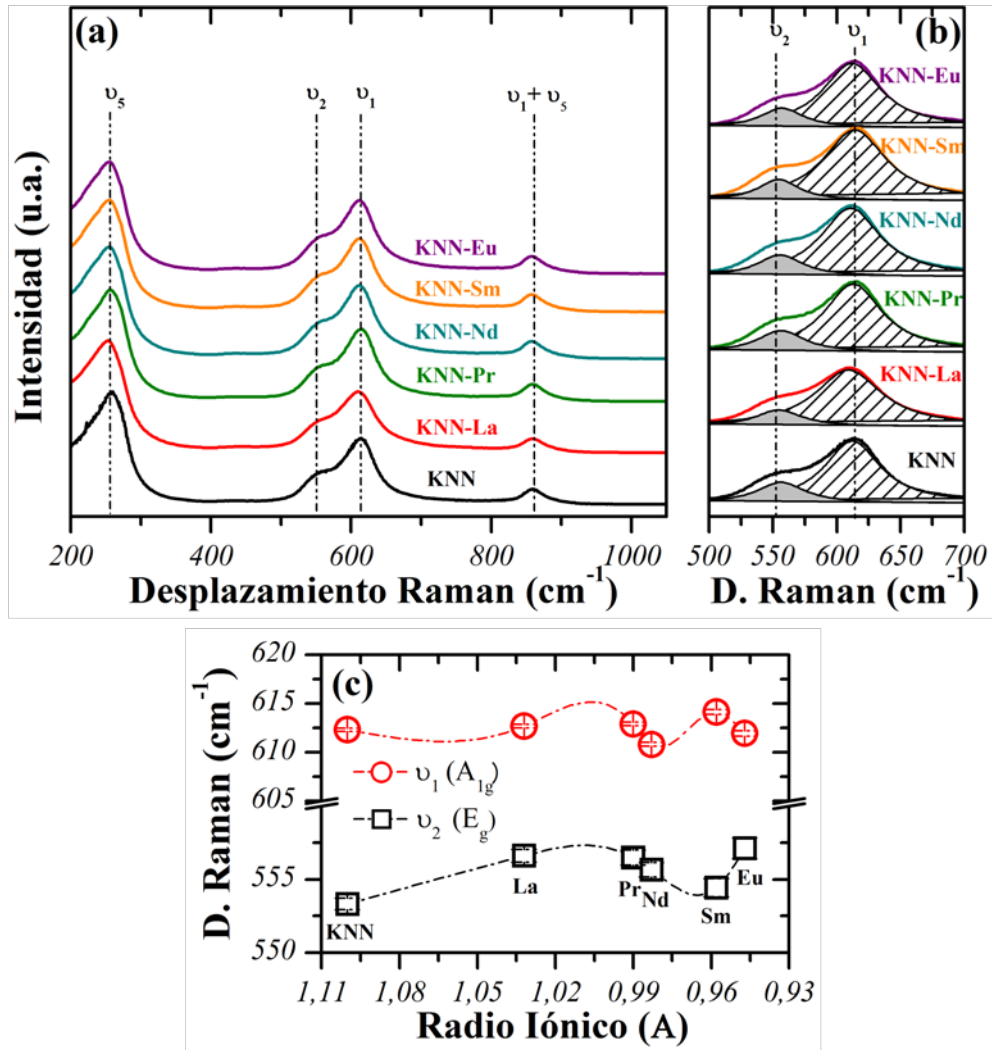


Figura 3.18.: (a) Espectros Raman de las cerámicas de KNN dopadas con elementos lantánidos. (b) Ampliación del espectro Raman en el intervalo entre 500 y 700 cm^{-1} , las curvas Lorentzianas (—) representan los modos de vibración A_{1g} (ν_1) y E_g (ν_2). (c) Evolución del desplazamiento Raman de las vibraciones A_{1g} (ν_1) y E_g (ν_2) en función del radio iónico del lantánido introducido.

3.3.2. Análisis microestructural (SEM)

En la Figura 3.19 (a-f) se presentan las micrografías SEM de las cerámicas de KNN dopadas con elementos lantánidos.

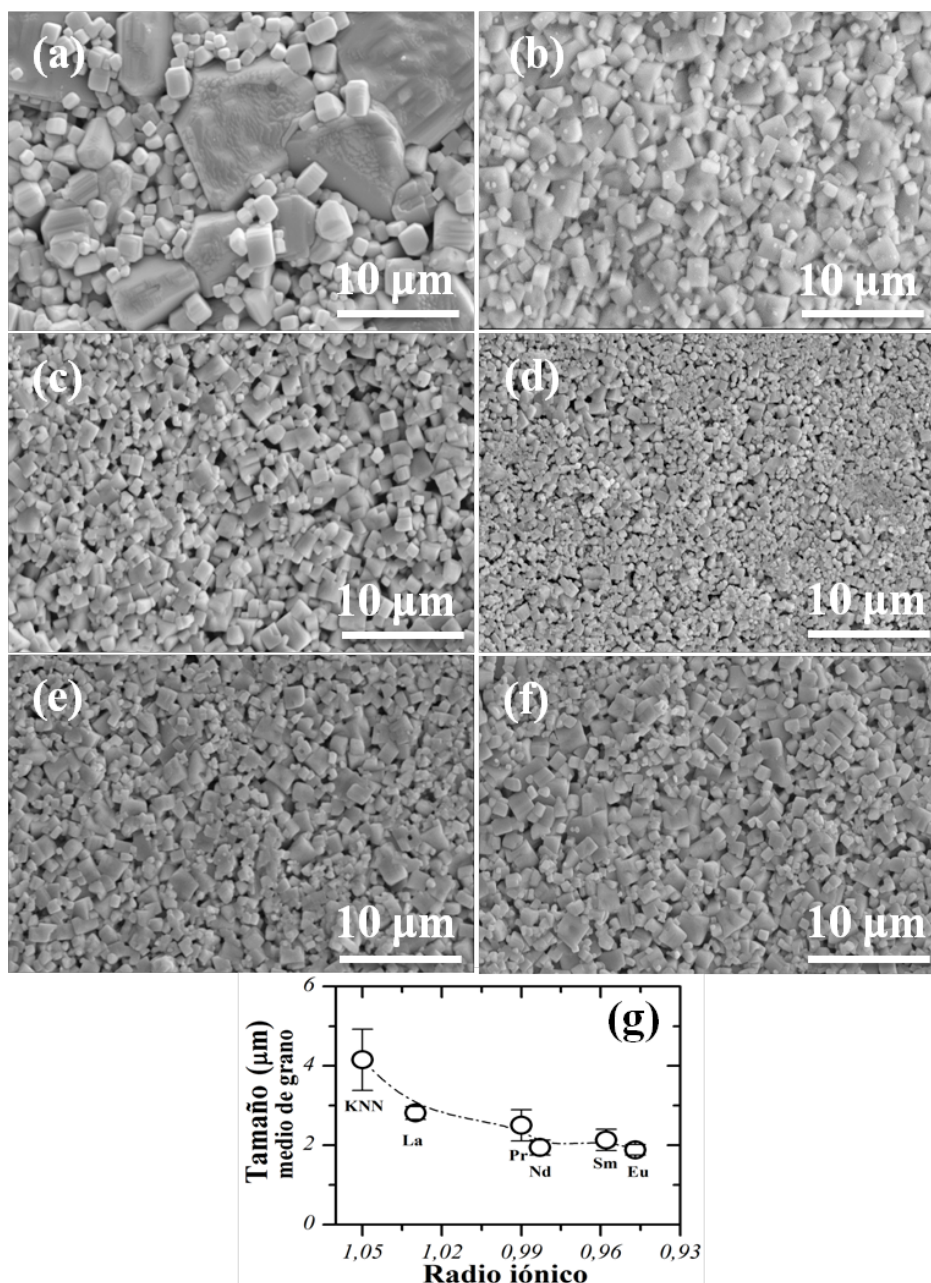


Figura 3.19.: Micrografías de los materiales cerámicos basados en KNN (a) sin dopar, y dopados con (b) La, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm y (f) Eu. (g) Evolución del tamaño de grano medio en función del radio iónico del elemento dopante.

Las micrografías muestran la típica morfología de los sistemas basados en el KNN, en todos los casos se obtuvieron granos cuboidales. Para el caso del KNN sin dopar Figura 3.19 (a), se aprecia una distribución de granos de tipo bimodal. La microestructura de las muestras de KNN dopadas con elementos lantánidos presentan una notable disminución del tamaño de grano y una mayor uniformidad de la distribución de tamaño de grano. Mediante el método de la intersección de Fullman [112] se analizó la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 3.19 (g). En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

Así, se puede observar como el dopaje con lantánidos en la posición A de la perovskita inhibe el crecimiento de grano. Se aprecia también una ligera tendencia en función del radio iónico del lantánido introducido. Para el caso del KNN dopado con La^{3+} se obtiene un tamaño de grano medio de $2,81 \pm 0,16 \mu\text{m}$, mientras que para el KNN dopado con Sm^{3+} se obtiene un tamaño de grano medio de $1,88 \pm 0,13 \mu\text{m}$. Asimismo, se puede apreciar como el número de granos anormalmente grandes observados en el KNN puro, tiende a disminuir al dopar con elementos lantánidos.

3.3.3. Propiedades dieléctricas

La evolución de la permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a 10 kHz para las todas las cerámicas de KNN dopadas con elementos lantánidos se muestra en la Figura 3.20 (a) y (b). Todas las cerámicas presentan el mismo comportamiento, una anomalía dieléctrica alrededor de 200 °C asociada a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal ($T_{\text{O-T}}$), y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 420 °C, que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica. La temperatura de Curie, (T_{C}), asumiendo que se corresponde con la temperatura del máximo de permitividad, se desplaza a menor temperatura al dopar el KNN con elementos lantánidos.

Las pérdidas dieléctricas se mantienen prácticamente constantes y con valores inferiores a 5 % hasta temperaturas alrededor de la T_{C} y superiores, Figura 3.20 (b); a diferencia de lo observado para el KNN puro, donde las pérdidas dieléctricas aumentan de una manera notable a partir de la primera transición de fase.

En la Figura 3.20 (c) se ha representado la evolución de la $T_{\text{O-T}}$ y la T_{C} en función del radio iónico del lantánido introducido en la posición A de la perovskita, con la

finalidad de apreciar con mayor detalle la influencia del dopaje en las transiciones de fase. Así, se puede observar como la adición de distintos lantánidos en la estructura de la perovskita de KNN desplaza ligeramente tanto la temperatura de Curie como la T_{O-T} a menor temperatura, y es prácticamente independiente del lantánido introducido.

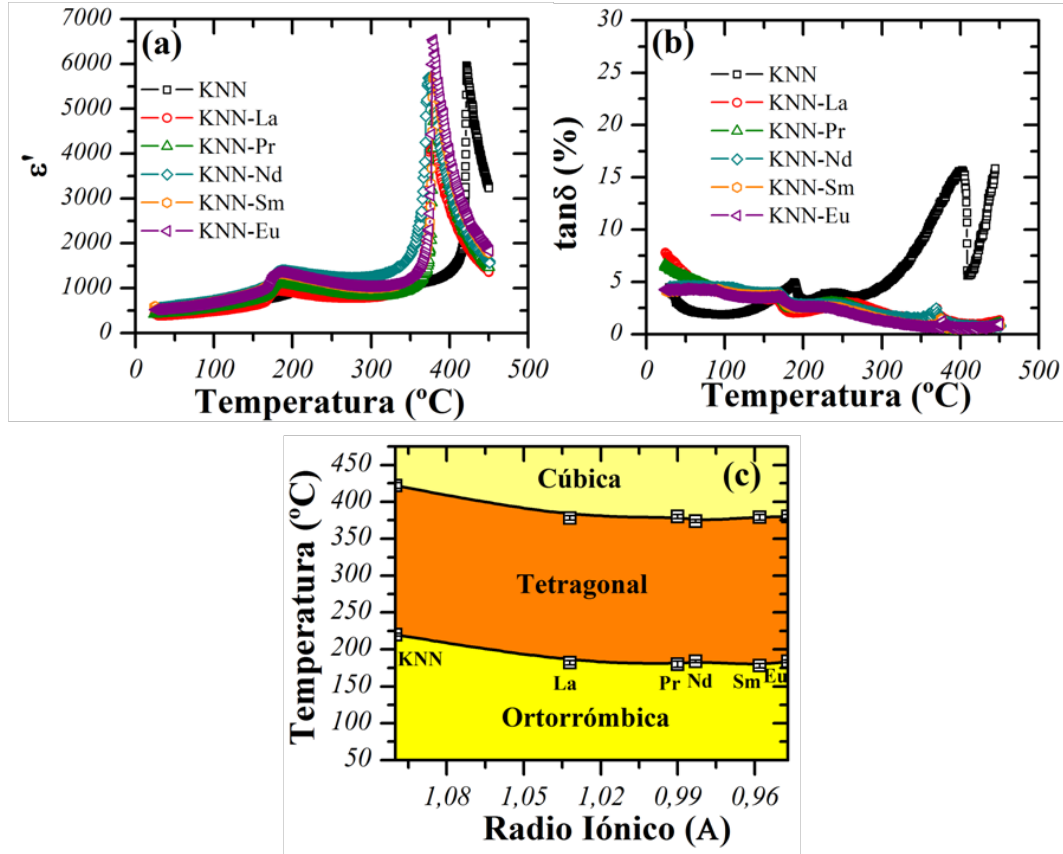


Figura 3.20.: (a) Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en KNN dopadas con elementos lantánidos. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura para las cerámicas de KNN dopadas. (c) Evolución de T_{O-T} y T_C en función del radio iónico del elemento dopante.

Se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (5 kHz - 1 MHz), con la finalidad de obtener más información acerca de la transición de fase tetragonal-cúbica. En la Figura 3.21 (a) se presenta, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos en el caso del KNN-Nd.

En las cerámicas de KNN dopadas se observa un ligero ensanchamiento del máximo en comparación con el KNN puro, con lo que la transición de fase del KNN dopado tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Este hecho podría ser resul-

tado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que presentan desorden local dentro de la estructura, tal y como se ha sugerido en otros sistemas.

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de KNN dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [115]. En la Figura 3.21(b) se representa $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de KNN dopadas con distintos elementos lantánidos.

Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de las pendiente de los datos experimentales obtenidos mediante la ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados de γ en función del elemento dopante se presentan en la Figura 3.21 (c).

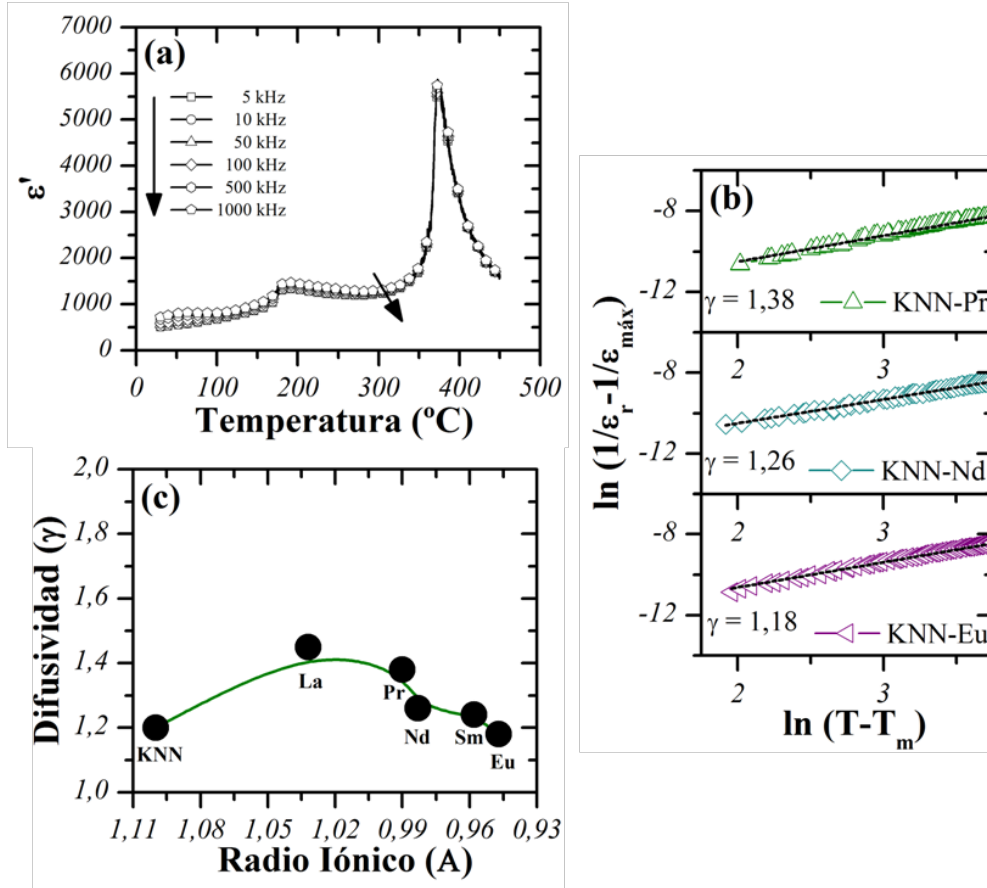


Figura 3.21.: (a) Dependencia de la permitividad relativa con la temperatura a distintas frecuencias para el KNN-Nd. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en KNN dopadas con elementos lantánidos, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. (c) Evolución de la difusividad γ en función del radio iónico del lantánido introducido.

En las cerámicas sin dopar, KNN puro, el valor de γ es de 1,18. Al dopar con distintos elementos lantánidos el valor de difusividad aumenta ligeramente para el caso del KNN dopado con lantano y praseodimio, alcanzando unos valores de $\gamma = 1,45$ y $\gamma = 1,38$ respectivamente.

En cambio, para las cerámicas de KNN dopadas con Nd^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} , los valores de difusividad son cercanos a los obtenidos para el caso del KNN sin dopar. Por lo tanto, para las cerámicas dopadas con Nd^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} se mantiene el comportamiento típico de un ferroeléctrico con una transición de fase normal.

Las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas de KNN dopadas con elementos lantánidos en función de la frecuencia, se muestran en la Figura 3.22 (a) y (b).

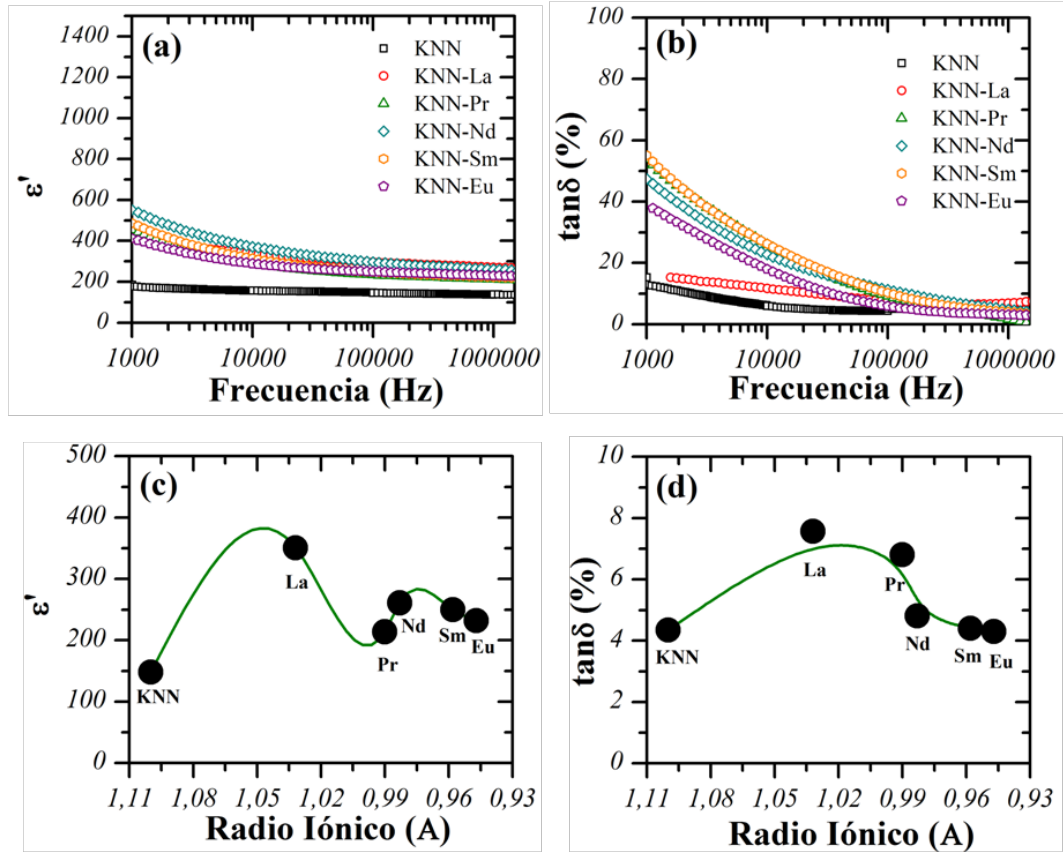


Figura 3.22.: Permitividad relativa (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la frecuencia para las cerámicas de KNN dopadas con elementos lantánidos. Evolución de la permitividad relativa (c) y las pérdidas dieléctricas (d) a 100 kHz en función del radio iónico del lantánido introducido.

La adición de elementos lantánidos en el KNN provoca un incremento de la permitividad relativa con respecto al KNN puro, así como un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas en todos los casos. Se han observado efectos similares en cerámicas basadas en BZT o PZT dopadas con dopantes de tipo dador [101, 118]. Se aprecia, también, un aumento significativo de las pérdidas dieléctricas a bajas frecuencias. Estos efectos se pueden observar en la Figura 3.22 (c) y (d), donde se representan los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas obtenidas para el KNN dopado con distintos elementos.

3.3.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoelectricas

Los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en KNN dopados con elementos lantánidos obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz se presentan en la Figura 3.23 (a). En todos los casos, se obtuvieron los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

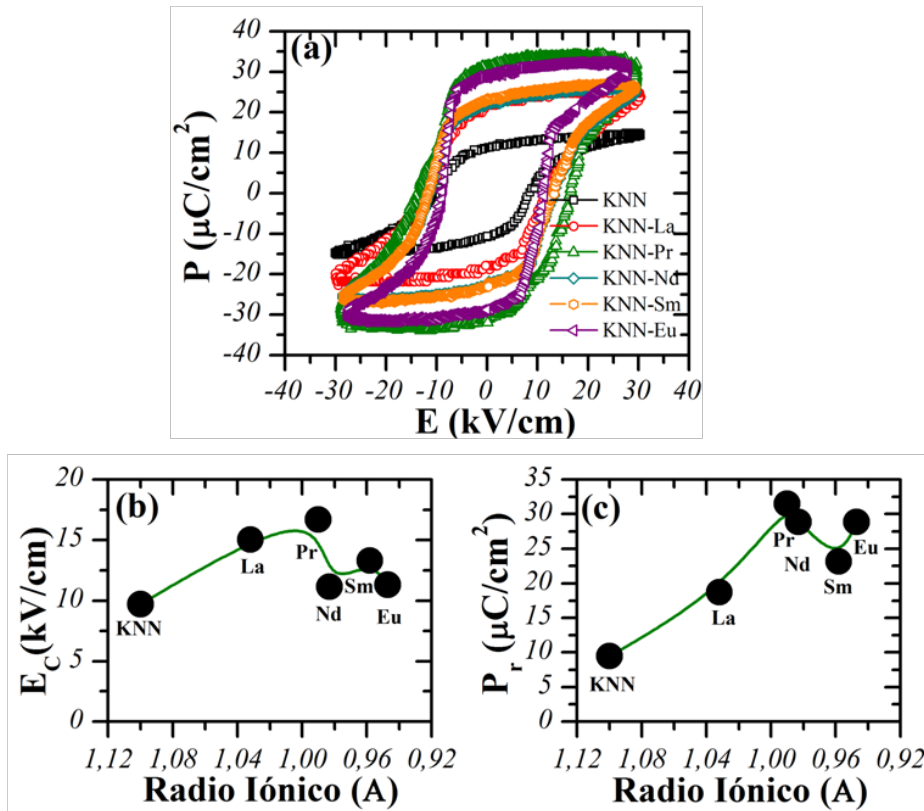


Figura 3.23.: (a) Ciclos de histéresis de las muestras de KNN dopadas con elementos lantánidos. (b) Variación del campo coercitivo, E_c , y (c) de la polarización remanente, P_r , en función del radio iónico del lantánido introducido.

La Figura 3.23 (b) y (c) muestra la evolución de P_r y E_c en función del radio iónico del elemento dopante. En ambos casos se observa una evolución similar, un aumento de ambos parámetros al dopar el KNN puro.

A partir de los resultados obtenidos, se puede observar una marcada dependencia de la polarización remanente en función del lantánido introducido en la posición A de la perovskita de KNN. Así, para las cerámicas dopadas con Pr^{3+} , Nd^{3+} y Eu^{3+} se triplica el valor de la P_r con respecto al KNN sin dopar. Por otro lado, se aprecia un ligero aumento del campo coercitivo para las cerámicas de KNN dopadas con distintos elementos lantánidos con respecto al KNN puro.

La variación de las constantes piezoeléctricas d_{31} (pC/N), d_{33} (pC/N) y la constante electromecánica planar k_p , para las cerámicas de KNN dopadas con distintos elementos lantánidos se presenta en la Figura 3.24.

Los resultados muestran como, al introducir en la posición A de la perovskita dopantes de tipo dador, las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas mejoran ligeramente. Asimismo, se aprecia una ligera tendencia en función del radio iónico del lantánido introducido, obteniéndose valores más elevados de d_{31} , d_{33} y k_p en las cerámicas dopadas con elementos lantánidos con radio iónico menor (Sm^{3+} y Eu^{3+}).

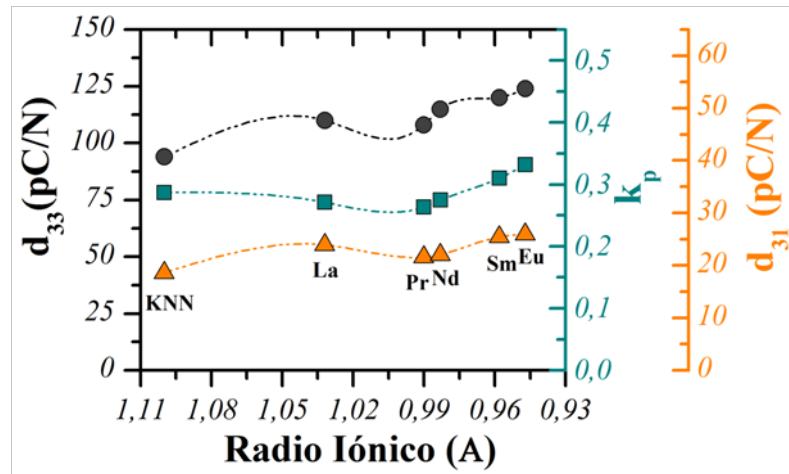


Figura 3.24.: Evolución de la propiedades piezoeléctricas de los materiales basados en KNN dopados con elementos lantánidos, en función del radio iónico del lantánido introducido.

3.4. Resumen

La adición de dopantes de tipo dador en la estructura perovskita del niobato de sodio y potasio y la consiguiente creación de vacantes catiónicas ha sido objeto de estudio de este capítulo. Se ha analizado el efecto de la concentración de La^{3+} , así como el efecto de la introducción de distintos elementos lantánidos. La concentración de dopante y el tipo de dopante juegan un papel importante en la estructura, en la microestructura y, sobre todo, en las propiedades funcionales de los materiales preparados.

Debido a la elevada cantidad de vacantes generadas al aumentar la cantidad de dopante, la solubilidad de La^{3+} en la perovskita de $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{1-3x}\text{La}_x]\text{NbO}_3$ está limitada a concentraciones de $x \leq 0,01$. Para concentraciones más elevadas, se favorece la formación de la fase secundaria $\text{K}_6\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$ con estructura tipo bronce de wolframio, *TTB*. Para una misma concentración, $x = 0,005$, se obtuvo una única fase independientemente del lantánido introducido en la perovskita de KNN. Estos hechos se pudieron corroborar mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman y mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Tanto la concentración de La^{3+} , como el tipo de lantánido introducido modifican de una manera significativa la microestructura de la cerámica obtenida. Así, se obtienen cerámicas con un tamaño de grano homogéneo tanto al aumentar la concentración de lantano, como al dopar con distintos elementos lantánidos, en comparación con la distribución de tamaño de grano de carácter bimodal observada en el KNN puro. Asimismo, la adición de elementos lantánidos disminuye de una manera significativa el tamaño de grano del KNN. Este efecto es mucho más acusado al aumentar la concentración de lantano, llegándose a obtener cerámicas con un tamaño de grano inferior a los 500 nm.

El análisis del comportamiento dieléctrico de las cerámicas preparadas denota una mayor influencia de la concentración de dopaje que del tipo de lantánido introducido. Así, al aumentar la concentración de lantano, se aprecia un notable descenso de las temperaturas de las transiciones de fase, una mayor estabilidad de las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y un aumento de la difusividad de la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. El aumento de la difusividad estaría de acuerdo con el aumento del desorden estructural provocado por la introducción de La^{3+} y la generación de vacantes catiónicas.

Tanto el aumento de la concentración de lantano, como la introducción de distintos

elementos lantánidos, incrementa de una manera notable la permitividad relativa de las cerámicas a temperatura ambiente. Se aprecia, también, un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente, siendo este incremento mayor para las cerámicas de KNN dopadas con concentraciones elevadas de La^{3+} , debido probablemente a la presencia de la fase secundaria *TTB*. El ligero aumento de las pérdidas dieléctricas, junto con el notable incremento de la permitividad relativa es típico en dopajes de tipo dador.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas preparadas mediante un dopaje de tipo dador presentan variaciones significativas en función, tanto de la concentración de lantano, como del tipo de lantánido introducido. Por un lado, un pequeño aumento de la concentración de lantano provoca un ligero aumento, tanto de la polarización remanente, como de las propiedades piezoeléctricas del material. En cambio, para altas concentraciones de dopaje, las cerámicas presentan una elevada conductividad y, por lo tanto, no se pudieron estudiar sus propiedades ni ferroeléctricas ni piezoeléctricas. Por otro lado, las cerámicas dopadas con distintos elementos lantánidos presentan un aumento significativo, tanto de la polarización remanente como de las propiedades piezoeléctricas, siendo este efecto mayor para las cerámicas dopadas con un lantánido de menor radio iónico.

Finalmente, tal y como se ha podido comprobar el dopaje de tipo dador en las cerámicas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ depende tanto del tipo de dopante, lantánidos en este caso, como de la concentración de dopante. El dopaje no sólo tiene un efecto en la estructura de material, sino que, de una manera más significativa modifica su microestructura y influye notablemente en sus propiedades funcionales. Así, con pequeñas concentraciones de dopaje se pueden modular el tamaño de grano de las cerámicas, su permitividad relativa o sus propiedades piezoeléctricas, sin la necesidad de modificar las condiciones de preparación.

4. Dopaje en la posición B de la perovskita de $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$

4.1. Introducción

Uno de los principales inconvenientes de las cerámicas de KNN recae en la precisa manipulación de los precursores, la sensibilidad de las propiedades del material en función de su estequiometría, y especialmente, en la complejidad para obtener cerámicas de elevada densidad [38]. En este sentido, y de la misma forma que en el caso del PZT, numerosos grupos de investigación han introducido dopantes como CuO, SnO₂ o ZnO para mejorar la densidad de las cerámicas de KNN, así como sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas [119–122].

La modificación composicional de las cerámicas mediante el dopaje de tipo aceptor (substitución del ión Nb⁵⁺ por un ión de menor número de oxidación en el KNN) ha dado lugar a materiales con excelentes propiedades dieléctricas y piezoeléctricas [3]. No obstante, algunos aspectos estructurales y eléctricos siguen siendo controvertidos en lo que respecta al papel de los dopantes en el sistema KNN.

Recientemente, se ha demostrado como las cerámicas de KNN dopadas con CuO pueden exhibir características típicas de un material piezoeléctrico duro [42, 50, 123, 124]. A menudo, dopajes de tipo aceptor suelen endurecer el material, debido a la generación vacantes de oxígeno y la consiguiente formación de defectos complejos [125]. Estos defectos actúan como anclajes que dificultan el movimiento de las paredes de dominio, y son los responsables de la reducción de las pérdidas dieléctricas y la estabilización de las propiedades ferroeléctricas del material [25].

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la caracterización, estructural, microestructural, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de los materiales basados en el niobioato de sodio y potasio, $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, dopado en la posición B de la perovskita. Se evalúan tanto el efecto de la concentración de Yb como el tipo de elemento introducido.

4.2. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-Yb

4.2.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)

El análisis estructural de los compuestos $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$ con $y = 0,0; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01$ y $0,03$ se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino. En la Figura 4.1 se representan los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas.

Los diagramas de difracción de rayos X muestran la formación de una fase cristalina mayoritaria indexada como ortorrómbica y grupo espacial $Amm2$. En todos los casos, a excepción de la cerámica dopada con un 3 % de iterbio, se obtuvo una única fase. La fase minoritaria observada se pudo asignar a la formación de $YbNbO_4$, (ICDD#23-1480). Este hecho pone de manifiesto la limitada solubilidad del Yb^{3+} dentro de la estructura perovskita del KNN.

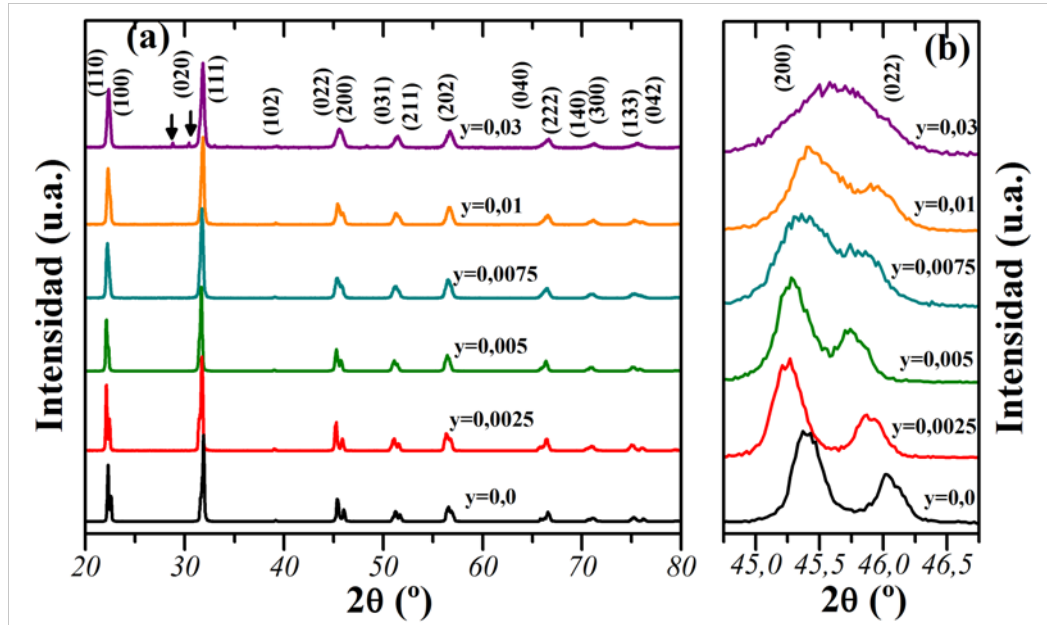


Figura 4.1.: (a) Diagramas de DRX de las cerámicas de KNN dopadas con Yb_2O_3 . (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . Las flechas denotan la formación de la fase secundaria $YbNbO_4$ (ICDD# 23-1480).

Un análisis más detallado de los diagramas de difracción muestra un desplazamiento de los máximos de difracción a menores ángulos para dopajes $y < 0,0075$, mientras que para una concentración $y \geq 0,01$ los máximos de difracción se desplazan a

ángulos mayores. Este hecho puede verse con mayor detalle en la Figura 4.1 (b), donde se ha representado la evolución de los máximos de difracción correspondientes a los planos (022) y (200). A medida que aumenta la cantidad de dopaje, se observa también un solapamiento de los máximos de difracción a partir de $y \geq 0,01$, siendo mucho más acusado para concentraciones elevadas de Yb^{3+} .

Este efecto podría ser debido: (I) a una disminución del tamaño de grano al introducir Yb^{3+} en la posición B de la perovskita de KNN, y por lo tanto, un ensanchamiento de los máximos de difracción; (II) un cambio estructural hacia una estructura cúbica, mucho más simétrica; (III) un aumento de la heterogeneidad composicional debido a la limitada solubilidad del iterbio en la posición B de la estructura perovskita del KNN, así como una posible introducción del Yb^{3+} en la posición A de la perovskita.

Con tal de esclarecer a qué es debido el ensanchamiento o solapamiento de los máximos de difracción al aumentar el dopaje, se analizaron los diagramas de difracción mediante ajuste Le Bail, la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la evolución de la permitividad en función de la temperatura.

El análisis detallado de los diagramas de difracción de rayos X se llevó a cabo con el objetivo de determinar los parámetros de celda y establecer la asignación de los índices de Miller, utilizando *FullProf* [104]. A modo de ejemplo, en la Figura 4.2 se muestra el ajuste realizado para la cerámica de KNN dopada con iterbio siendo $y = 0,0025$ con simetría ortorrómbica y grupo espacial *Amm2*. Los resultados de los ajustes para todas las cerámicas se presentan en la Tabla 4.1.

Los resultados obtenidos muestran un aumento significativo del volumen de celda al introducir el Yb^{3+} en la posición B de la perovskita. Cabría esperar un aumento del volumen de celda si el elemento dopante se introduce en la posición B de la perovskita, dado que el radio iónico del Yb^{3+} (0,868 Å) es significativamente superior al radio iónico del Nb^{5+} (0,64 Å) [105]. En cambio, si se introduce en la posición A de la perovskita, cabría esperar que el volumen de celda disminuyera, ya que el Yb^{3+} actuaría como agente dador creando vacantes catiónicas en substitución de Na^+ o K^+ con radios iónicos, 1,02 Å y 1,38 Å [105].

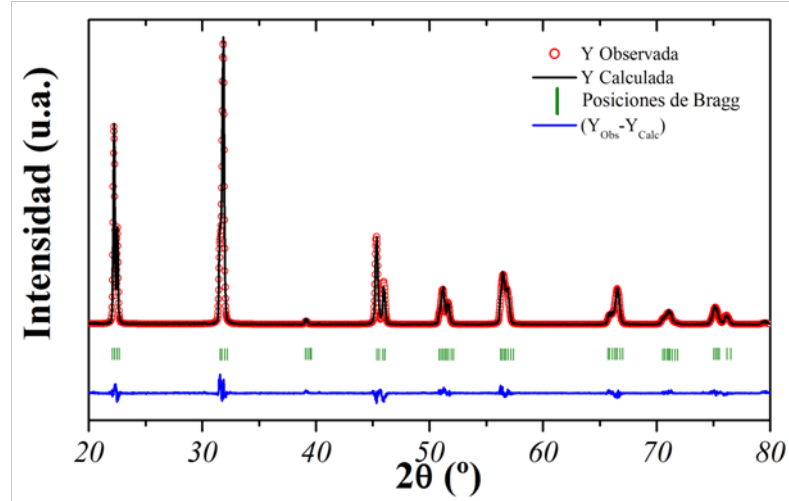


Figura 4.2.: Diagrama observado, calculado y curva diferencia de la difracción de rayos X para el compuesto $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,9975}Yb_{0,0025})O_{2,9975}$, grupo espacial $Amm2$ con variables de ajuste $R_p = 9,5\%$, $R_{wp} = 16,2\%$, $R_B = 2,94\%$ y $\chi^2 = 1,5$.

Tabla 4.1.: Parámetros de celda, densidad relativa y variables de ajuste mediante método Le Bail para las cerámicas basadas en KNN dopadas con distinta concentración de Yb según la fórmula $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$.

Concentración	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	$\rho_{rel.}$ (%)	χ^2	R_B
y=0,0	3,9476(8)	5,6380(1)	5,6686(1)	126,16(1)	95,3	2,29	4,45
y=0,0025	3,9537(1)	5,6405(7)	5,6707(7)	126,46(5)	96,6	1,5	2,94
y=0,005	3,9566(2)	5,6369(1)	5,6681(1)	126,28(4)	97,2	1,73	1,46
y=0,0075	3,9510(2)	5,6340(1)	5,6668(1)	126,14(2)	97,6	1,37	1,41
y=0,01	3,9492(2)	5,6316(2)	5,6631(1)	125,95(2)	96,2	1,36	1,64
y=0,03	3,9488(3)	5,6180(2)	5,6545(2)	125,44(3)	95,7	2,21	2,05

Este efecto puede observarse de una forma más clara en la Figura 4.3, donde se representa la evolución de los parámetros y el volumen de celda en función de la concentración de Yb^{3+} .

De los resultados obtenidos se puede establecer que la solubilidad de Yb^{3+} en la posición B de la perovskita está limitada a concentraciones $y < 0,0075$, ya que, a partir de concentraciones más elevadas, los parámetros de celda tienden a disminuir y, por lo tanto, cabría esperar que el elemento dopante entre también en la posición A de la perovskita. Para concentraciones $y > 0,0075$ los parámetros de celda disminuyen de forma acusada y gradual, obteniéndose volúmenes de celda menores que para el KNN puro.

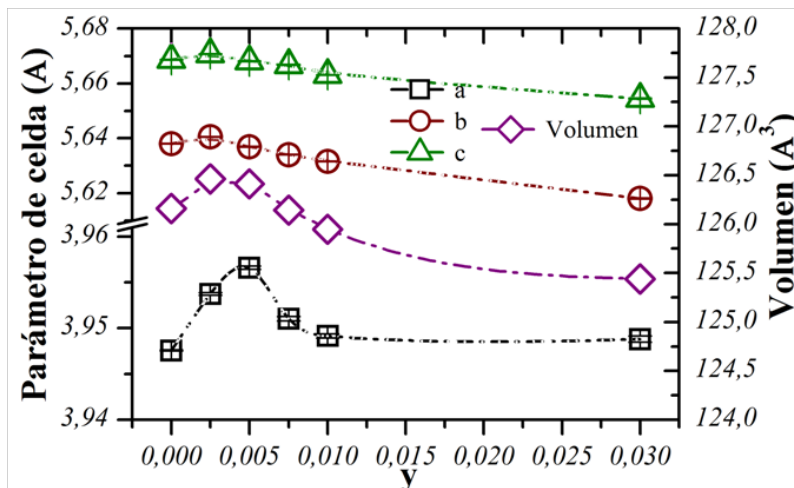


Figura 4.3.: Evolución de los parámetros y volumen de celda en función de la concentración de Yb^{3+} , según la fórmula $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

Se analizaron, también, los diagramas de difracción en función de la temperatura de todas las cerámicas de KNN dopadas con Yb desde 30 °C hasta 450 °C, cada 20 °C, con la finalidad de determinar las transiciones de fase estructurales. El intervalo de temperaturas a estudiar se estableció mediante estudios preliminares de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 4.4 se presenta, a modo de ejemplo, la variación de los parámetros de celda de la cerámica de KNN dopada con iterbio $y = 0,005$.

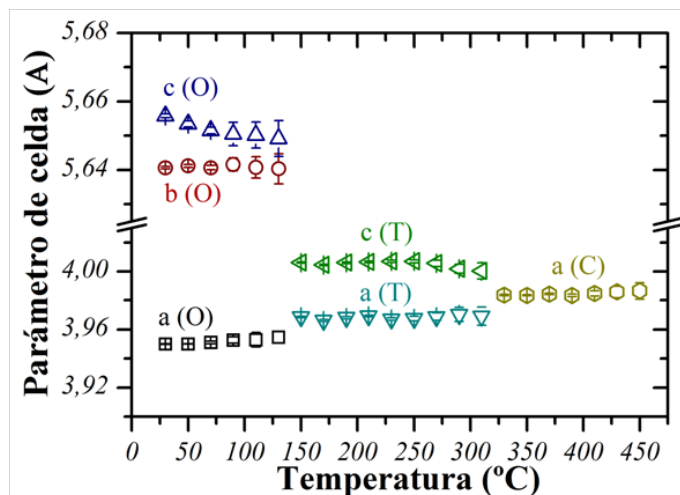


Figura 4.4.: Evolución de los parámetros de celda en función de la temperatura para la cerámica $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{0,995}\text{Yb}_{0,005})\text{O}_{2,995}$. Estructura ortorrómbica (O), tetragonal (T) y cúbica (C).

Los resultados obtenidos muestran un cambio estructural alrededor de 150 °C, pasando de una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Amm2$, a una estructural tetragonal $P4mm$. La estructura tetragonal se mantiene hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 320 °C, donde se aprecia un cambio estructural hacia una estructura cúbica con grupo espacial $Pm-3m$.

Se han observado ambas transiciones de fase para todas las cerámicas de KNN dopadas con Yb^{3+} , aunque ambas transiciones aparecen a distinta temperatura en función de la concentración de dopante añadido, tal y como se muestra en la Figura 4.5.

Para concentraciones bajas ($y < 0,0075$) ambas transiciones de fase se desplazan a menor temperatura al aumentar ligeramente la concentración de elemento dopante. Mientras que para concentraciones $y \geq 0,0075$ se observa un aumento de la temperatura de ambas transiciones, excepto para $y = 0,03$ donde la transición de fase ortorrómbica-tetragonal se desplaza a menor temperatura.

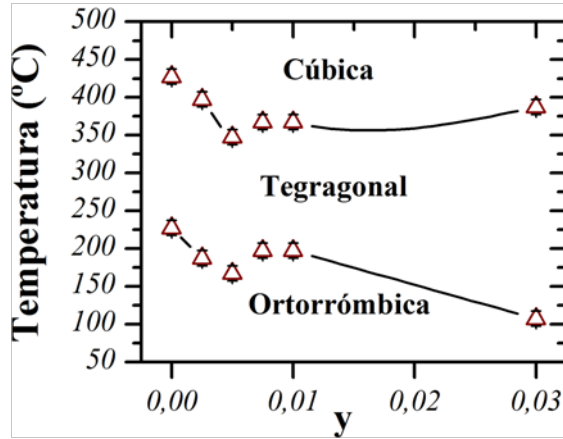


Figura 4.5.: Evolución de las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica en función de la concentración de Yb^{3+} , según la fórmula $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$. Las transiciones de fase han sido determinadas a partir del análisis de los DRX de cada cerámica a distintas temperaturas.

Los modos de vibración Raman de las cerámicas de KNN dopadas con iterbio se presentan en la Figura 4.6 (a), donde se pueden observar los principales modos de vibración asociados al octaedro BO_6 de la perovskita. La forma de las bandas varía en función de la concentración de dopante añadido. Así, para concentraciones $y \geq 0,0075$, la banda asociada al modo de vibración F_{2g} (ν_5) se ensancha al aumentar el contenido de Yb. En cambio, para concentraciones $y < 0,0075$, dicho modo de vibración no muestra ensanchamiento. Tal y como describen Kakimoto *et al.* [108], el ensanchamiento observado a frecuencias por debajo de 200 cm^{-1} podría ser debido a

las rotaciones del octaedro NbO_6 o a bandas asociadas a modos traslacionales de los cationes Na^+ y K^+ , posición A de la perovskita. Hecho que podría dar información sobre la introducción de Yb en la posición A de la perovskita.

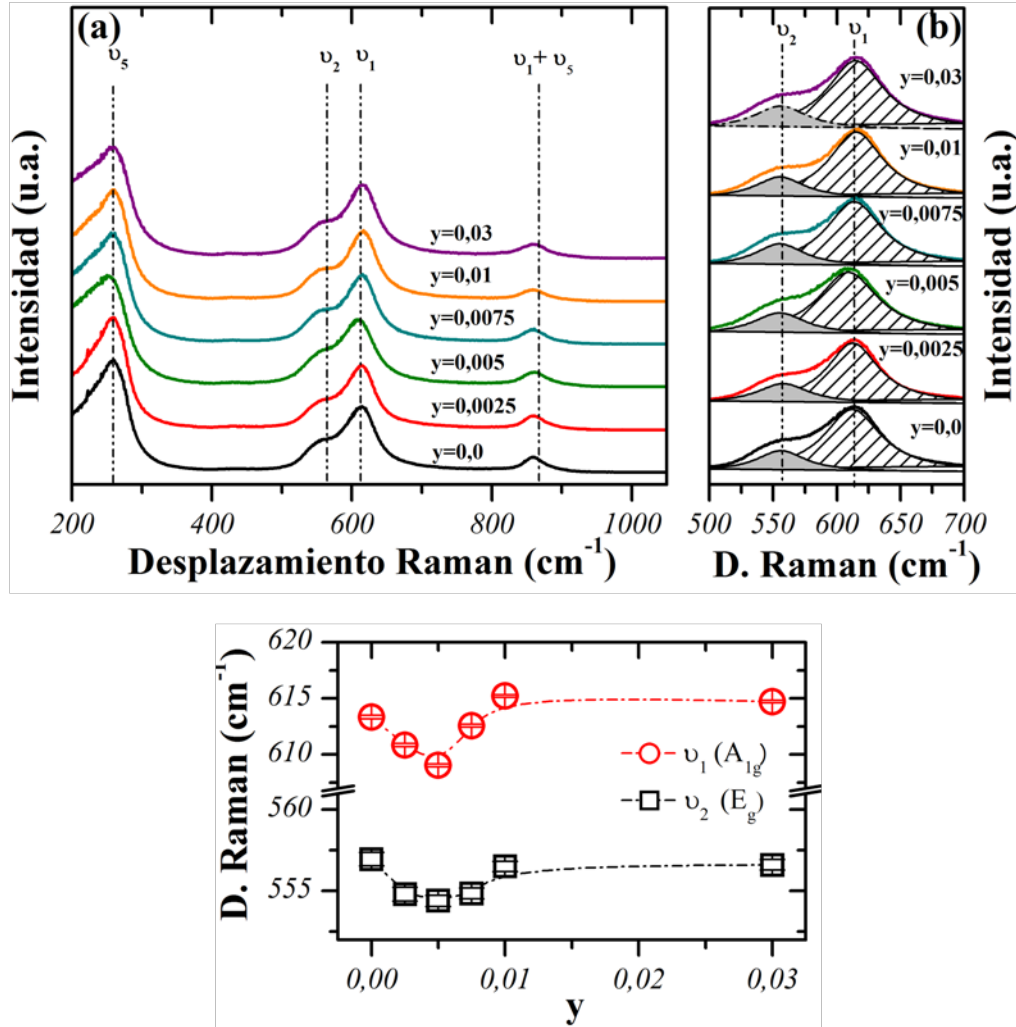


Figura 4.6.: (a) Espectros Raman de los materiales cerámicos KNN-Yb. (b) Ampliación del espectro Raman en el intervalo entre 500 y 700 cm^{-1} . Las curvas Lorentzianas (—) representan los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$. (c) Evolución del desplazamiento Raman de las vibraciones $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ en función de la concentración de iterbio, según la fórmula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

Una ampliación de la región del espectro Raman comprendido entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} , Figura 4.6 (b), evidencia la evolución de las bandas $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ hacia menor frecuencia a bajas concentraciones de iterbio ($y \leq 0.0075$); mientras que para concentraciones más elevadas ambos modos se desplazan a mayor frecuencia.

En la Figura 4.6 (c) se puede apreciar con mayor detalle los desplazamientos de ambos modos de vibración, $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$, dependiendo de la concentración de Yb^{3+} . Así, para bajas concentraciones de dopaje, el desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al KNN puro, indican un debilitamiento de la constante de fuerza del enlace entre el catión B^{n+} de la perovskita y los oxígenos coordinados en la posición octaédrica, provocado por la creación de vacantes de oxígeno al substituir Nb^{5+} por Yb^{3+} [126].

Al aumentar la concentración de dopante, aumenta el desplazamiento de las bandas hacia menor frecuencia. En cambio, tal y como se observó al analizar la evolución de los parámetros de celda de las cerámicas, al aumentar la concentración de iterbio, al alcanzar el límite de solubilidad en la posición B de la perovskita ($y < 0,0075$), las bandas se desplazan ligeramente a mayor frecuencia, hasta alcanzar un valor prácticamente constante para concentraciones $y \geq 0,01$ de elemento dopante.

Estos hechos corroboran los resultados observados anteriormente mediante difracción de rayos X, donde a partir de cierta concentración de agente dopante, $y \geq 0,0075$, parte del Yb^{3+} entra también en la posición A de la perovskita, aumentando así la heterogeneidad composicional.

Finalmente, se analizaron los espectros Raman en función de la temperatura, para todas las cerámicas de KNN dopadas con distintas concentraciones de iterbio desde 20 °C hasta 450 °C, con la finalidad de determinar las transiciones de fase estructurales. No se analizaron con detalle los modos de vibración responsables de las funciones atribuidas a cada fase, sino que fueron evaluadas las diferencias cualitativas observadas en cada uno de los modos de vibración. Todos los espectros Raman fueron simulados ajustando los modos de vibración a una suma de funciones Lorentzianas, con lo que se evaluaron, tanto el desplazamiento de los modos de vibración, como su anchura máxima a media altura o FWHM.

En la Figura 4.7 (a) se muestran los espectros Raman en función de la temperatura para la muestra KNN-Yb con $y = 0,005$ en el intervalo de temperaturas correspondientes a la primera transición de fase ortorrómbica-tetragonal. Analizando detalladamente los espectros, se aprecian cambios significativos para los modos de vibración señalados, sobre todo para los modos de vibración correspondientes a $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$. Estos modos de vibración se desplazan ligeramente a menor frecuencia y se ensanchan notablemente hasta llegar a la transición de fase ~ 160 °C, donde a partir de esta temperatura ambos modos de vibración tienden a solaparse.

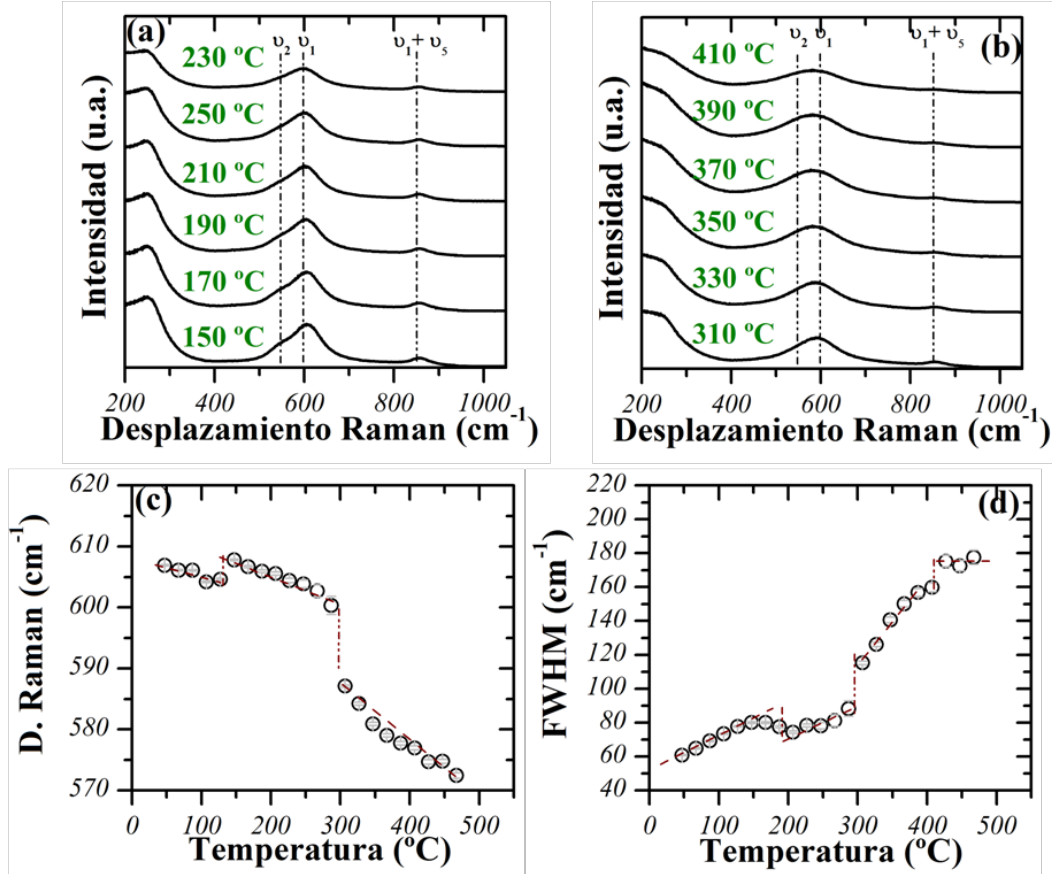


Figura 4.7.: Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas para la cerámica $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.995}Yb_{0.005})O_{2.995}$, enfatizando la transición de fase ortorrómbica-tetragonal (a) y tetragonal-cúbica (b). Evolución del desplazamiento Raman (c) y FWHM (d) del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$.

Este efecto puede verse con mayor detalle en la Figura 4.7 (c) y (d), donde se presenta la evolución del desplazamiento Raman y FWHM en función de la temperatura para el modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$. Se puede apreciar una anomalía, tanto para el desplazamiento Raman, como para FWHM alrededor de la transición de fase ortorrómbica-tetragonal. Este efecto ha sido observado también por distintos autores para cerámicas basadas en KNN [56].

Al analizar los espectros Raman alrededor de la transición de fase tetragonal-cúbica, ~ 320 °C para el KNN-Yb con $y = 0,005$, se observan nuevamente cambios significativos en los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$, así como para el modo de vibración tipo *bending* $F_{2g}(\nu_1 + \nu_5)$, Figura 4.7 (b). Apareciéndose una disminución en frecuencia tanto para $A_{1g}(\nu_1)$ como para $E_g(\nu_2)$, aunque éste último queda prácticamente solapado con el primero, y un aumento de FWHM. Sin embargo, el cambio

más significativo es la práctica desaparición del modo de vibración F_{2g} ($\nu_1 + \nu_5$) a temperaturas por encima de la transición de fase. Los cambios observados, tanto en el desplazamiento Raman, como en el FWHM, se aprecian con mayor detalle en la Figura 4.7 (c) y (d), donde se constatan anomalías cerca de la transición de fase tetragonal-cúbica. Estos cambios observados alrededor de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica han sido apreciados también en cerámicas basadas en KNN, tanto el polvo como monocristal [36] y en $KNbO_3$ [127].

Debe destacarse la aparición de modos de vibración Raman activos por encima de la temperatura de transición de fase tetragonal-cúbica, con lo que la presencia de señales Raman por encima de la T_C implica, probablemente, que la fase cúbica debe presentar una simetría pseudo-cúbica.

Se analizó, también, la evolución de los espectros Raman en función de la temperatura para todas las cerámicas de KNN dopadas con Yb^{3+} , tal y como se aprecia en la Figura 4.8. Se pudo constatar el mismo comportamiento observado mediante DRX.

Para concentraciones bajas ($y < 0,0075$) ambas transiciones de fase se desplazan a menor temperatura al aumentar ligeramente la concentración de elemento dopante. Mientras que para concentraciones $y \geq 0,0075$ se observa un aumento de la temperatura de ambas transiciones, excepto para $y = 0,03$ donde la transición de fase ortorrómbica-tetragonal se desplaza a menor temperatura.

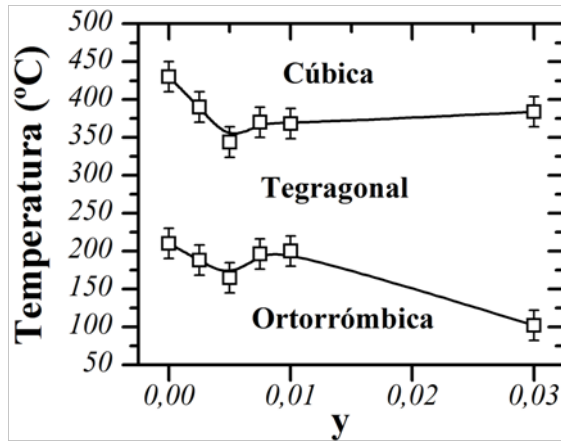


Figura 4.8.: Evolución de las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica en función de la concentración de Yb^{3+} , según la fórmula $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$. Las transiciones de fase han sido determinadas a partir del análisis de los espectros Raman de cada cerámica a distintas temperaturas.

4.2.2. Análisis microestructural (SEM)

Las micrografías SEM de las cerámicas de KNN dopadas con iterbio se presentan en la Figura 4.9 (a-f). Las micrografías muestran una variación de la morfología en función de la concentración de dopante.

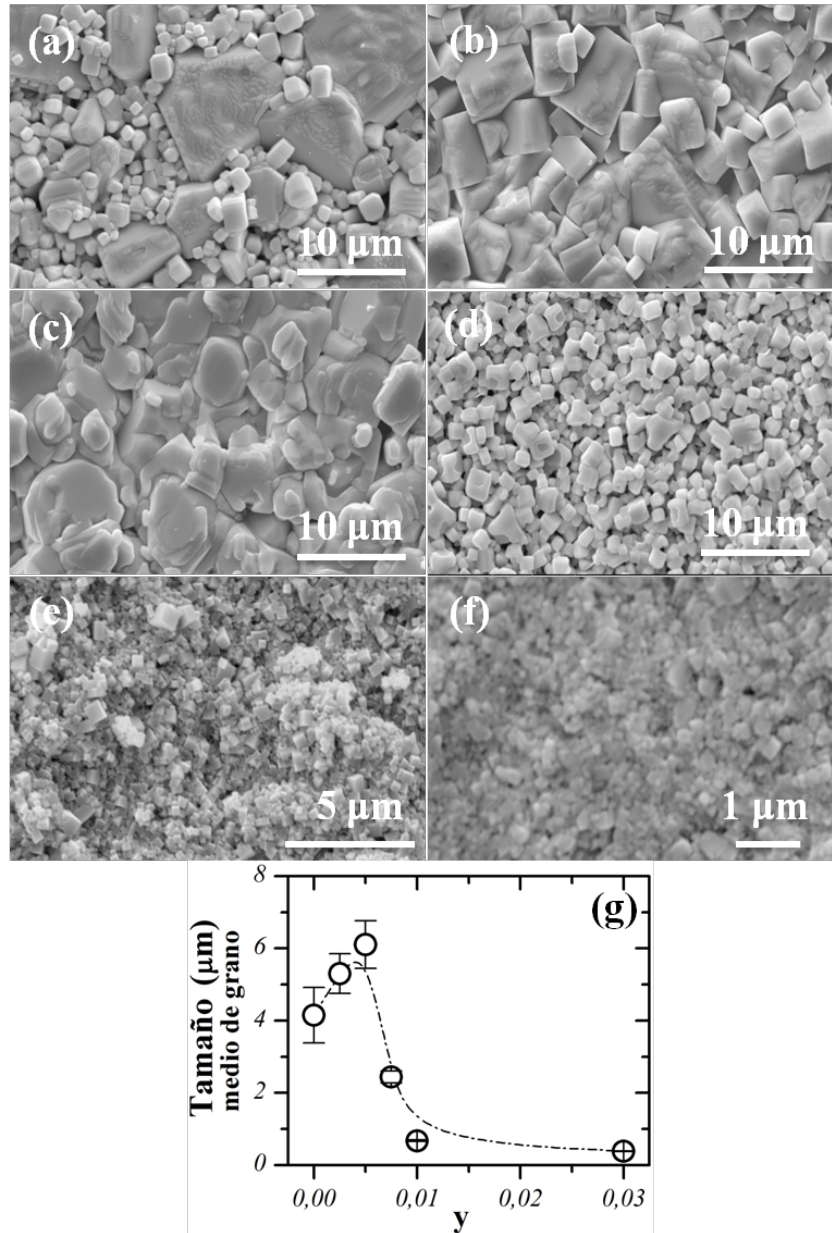


Figura 4.9.: Micrografías de los materiales cerámicos basados en KNN (a) sin dopar, y dopados con Yb (b) $y = 0,0025$, (c) $y = 0,005$, (d) $y = 0,0075$, (e) $y = 0,01$ y (f) $y = 0,03$. (g) Evolución del tamaño de grano medio en función de la concentración de Yb.

Para bajas concentraciones de dopante, $y = 0,0025$, se aprecia la misma morfología cuboidal del KNN, Figura 4.9 (a,b). En cambio, a medida que aumenta la concentración de Yb^{3+} , se observa como los granos pierden ligeramente la morfología cuboidal y aparecen formas redondeadas, Figura 4.9 (c,d). Nuevamente, las cerámicas presentan una morfología cuboidal para mayores contenidos en Yb, $y \geq 0,01$.

Se analizaron, mediante el método de la intersección de Fullman [112], la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.9 (g). En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio. Así, se puede apreciar como bajas concentraciones de dopante, $y \leq 0,005$, favorecen el crecimiento cristalino; mientras que altas concentraciones, $y > 0,005$, lo inhiben fuertemente, llegando a obtenerse cerámicas con un tamaño de grano medio inferior a los 500 nm, Figura 4.9 (e,f).

Los resultados ponen de manifiesto un cambio, tanto de morfología como de tamaño medio de grano alrededor de concentraciones de dopante de $y = 0,005$. Este hecho corrobora la tendencia observada mediante DRX y espectroscopia Raman, para concentraciones $y \geq 0,0075$ parte del Yb^{3+} podría introducirse en la posición A de la perovskita, modificando la morfología y el tamaño de grano medio de las cerámicas.

4.2.3. Propiedades dieléctricas

La permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas (10 kHz) en función de la temperatura para las cerámicas de KNN dopadas con Yb^{3+} , se presentan en la Figura 4.10 (a) y (b). Los resultados muestran dos comportamientos distintos en función de la concentración de iterbio añadido.

Por un lado, para concentraciones $y < 0,0075$ de Yb se observa claramente la típica anomalía dieléctrica del KNN alrededor de 200 °C asociada a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}). Se aprecia, también, una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, entre 350 - 420 °C dependiendo de la concentración de Yb^{3+} , que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica (T_C), con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica. En cambio, para concentraciones $y \geq 0,0075$ se observa como ambas anomalías dieléctricas se ensanchan y presentan valores de permitividad relativa cerca de la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica mucho menores.

Asimismo, se aprecia como las pérdidas dieléctricas, Figura 4.10 (b), se mantienen prácticamente constantes y con valores inferiores al 5 % a bajas concentracio-

nes de iterbio, hasta temperaturas cercanas a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. En cambio, se observan pérdidas dieléctricas elevadas ($>10\%$) para concentraciones elevadas de dopante. Además, dichas pérdidas aumentan rápidamente al alcanzar temperaturas cercanas a la primera transición de fase ortorrómbica-tetragonal. Se han observado resultados similares para cerámicas de KNN dopadas con ZnO y CuO [123, 128].

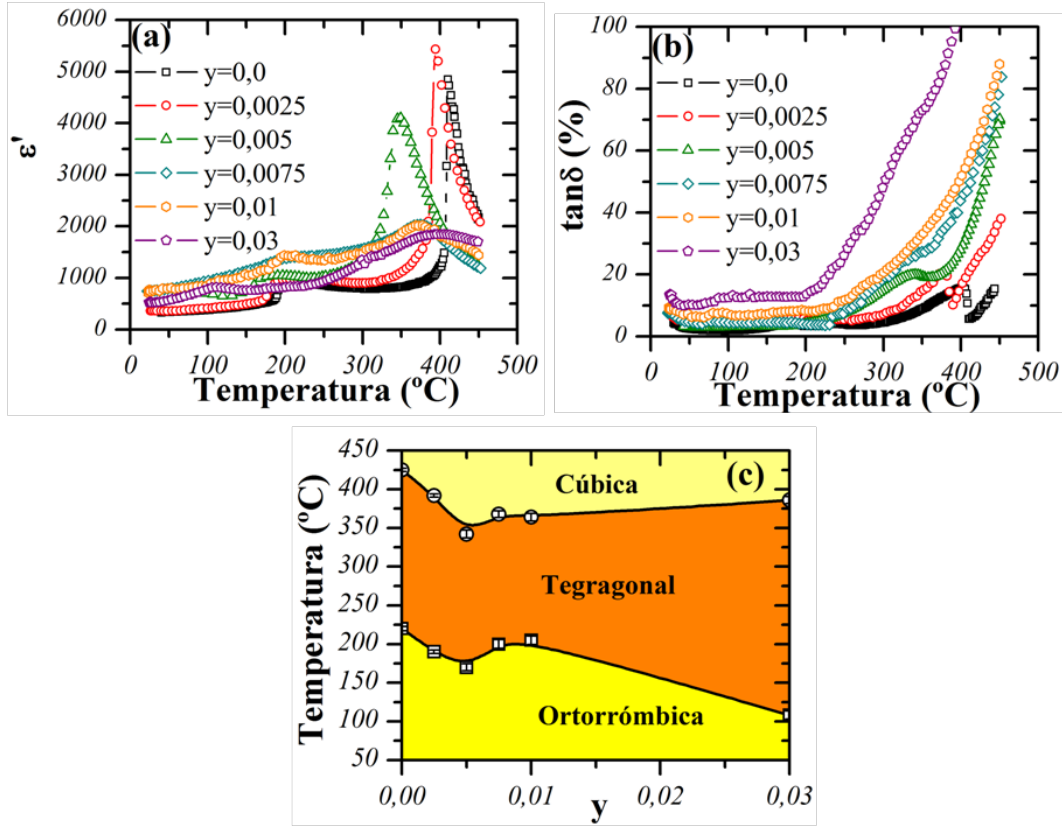


Figura 4.10.: (a) Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en KNN dopadas con Yb^{3+} . (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura para las cerámicas de KNN dopadas con iterbio. (c) Evolución de T_{O-T} y T_C en función de la concentración de iterbio añadido, según la fórmula $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

En la Figura 4.10 (c) se muestra la evolución de las transiciones de fase en función de la concentración de dopante. Nuevamente, se puede apreciar el mismo comportamiento observado, tanto para la evolución de los parámetros de celda, como para el desplazamiento Raman de las cerámicas en función de la concentración de Yb^{3+} . Así, para concentraciones bajas ($y < 0,0075$) ambas transiciones de fase se desplazan a menor temperatura al aumentar ligeramente la concentración de elemento dopante.

En cambio para concentraciones $y \geq 0,0075$ se observa de nuevo un aumento de la temperatura de ambas transiciones, excepto para $y = 0,03$ donde la transición de fase ortorrómbica-tetragonal se desplaza a menor temperatura. Estos hechos corroboran la hipótesis remarcada anteriormente. Para concentraciones $y \geq 0,0075$ parte del Yb^{3+} podría introducirse en la posición A de la perovskita, generando vacantes catiónicas y promoviendo la formación de la fase secundaria $YbNbO_4$. Este hecho podría provocar el aumento de las pérdidas dieléctricas observado.

La permitividad relativa de las cerámicas de KNN dopadas con iterbio se desvía de la ley de Curie-Weiss con el incremento de la concentración, tal y como sugiere el ensanchamiento progresivo del máximo correspondiente a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica. Con la finalidad de apreciar con mayor detalle las características de dicha transición, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (5 kHz - 1 MHz), para todas las muestras. En la Figura 4.11 (a) se presenta a modo de ejemplo el comportamiento de la muestra KNN-Yb $y = 0,005$, donde se aprecia claramente como la transición de fase es independiente de la frecuencia. Se observó el mismo comportamiento para todas las cerámicas preparadas.

En las cerámicas de KNN dopadas se observa un ligero ensanchamiento del máximo en comparación con el KNN puro a medida que aumenta la concentración de dopante, con lo que la transición de fase del KNN dopado tiene un carácter típico de una transición de fase difusa [129]. Este hecho podría ser resultado de la introducción de Yb^{3+} en la estructura perovskita del KNN, tanto en la posición B, para bajas concentraciones de dopante, como en ambas posiciones, A y B, para concentraciones elevadas de dopante.

La difusividad, γ , de la transición de fase fue determinada mediante la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m = C^{-1}(T - T_m)^\gamma$ [115]. La Figura 4.11 (b) muestra la representación de $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de KNN con diferentes concentraciones de Yb^{3+} . Todas las muestras se ajustan a una relación lineal. Los valores de γ fueron determinados a partir de la pendiente de la recta extraída de los datos experimentales mediante la ley de Curie-Weiss modificada. Los valores de γ en función del contenido de iterbio se representan en la Figura 4.11 (c).

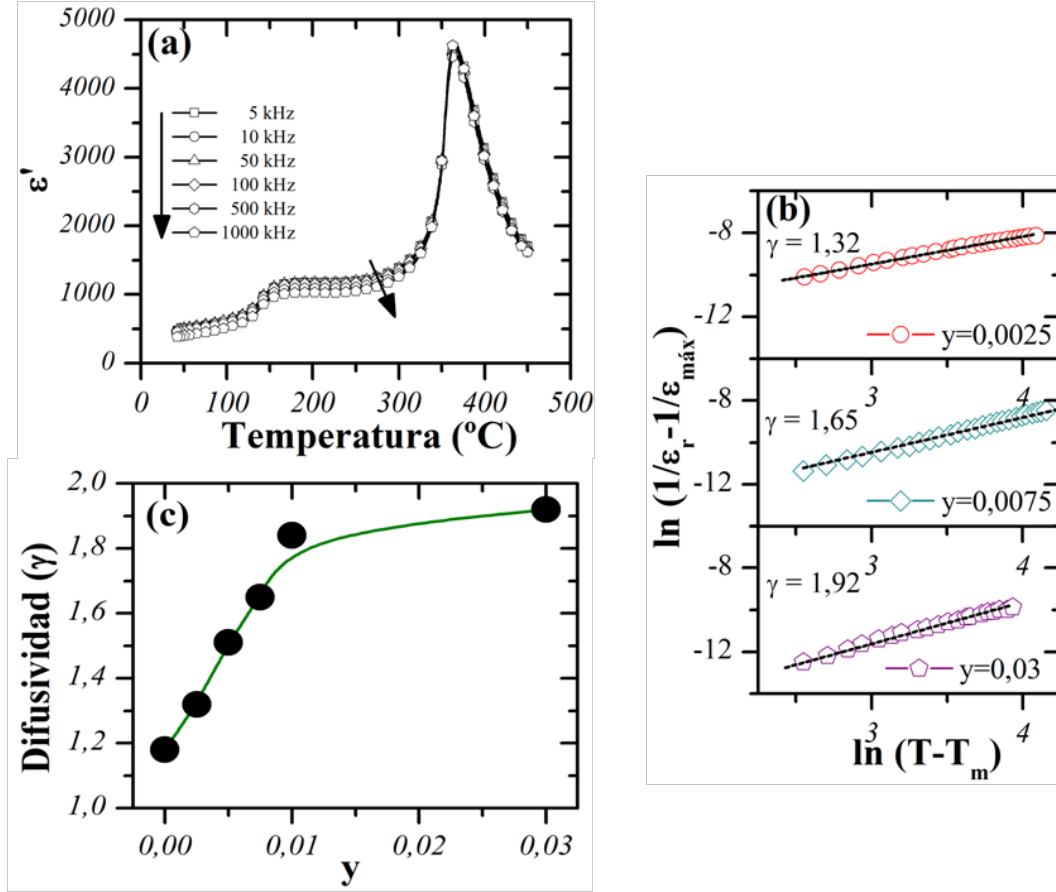


Figura 4.11.: (a) Dependencia de la permitividad con la temperatura a distintas frecuencias para el KNN-Yb $y=0,005$. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en KNN dopadas con Yb^{3+} , las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. (c) Evolución de la difusividad γ en función de la concentración de Yb, según la fórmula $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

En el KNN puro, el valor de γ es de 1,18 y con la adición de iterbio aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor de 1,92 para $y = 0,03$. El aumento de los valores de γ indica el aumento de cierto desorden estructural provocado por la introducción de Yb^{3+} en la estructura del KNN, ya sea en la posición B de la perovskita para concentraciones bajas de dopante, creando también vacantes aniónicas; o bien, entrando en ambas posiciones de la perovskita al aumentar significativamente la concentración de dopante con valores $y \geq 0,0075$, y creando, por lo tanto, vacantes tanto catiónicas como aniónicas y promocionando la formación de la fase secundaria.

El comportamiento de la transición de fase difusa estaría asociado al mayor desorden en la estructura de la perovskita, tanto en la posición A, como en la posición B, hecho que estaría de acuerdo con la incorporación de Yb^{3+} .

En la Figura 4.12 (a) y (b) se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas basadas en KNN dopadas con Yb en función de la frecuencia. La adición de pequeñas cantidades de dopante incrementa significativamente la constante dieléctrica, Figura 4.12 (c), hasta alcanzar un valor máximo para una concentración de $y = 0,0075$. A partir de esta concentración, se distingue un cambio en el comportamiento del material, tal y como se ha observado anteriormente, y la constante dieléctrica disminuye ligeramente. Este aumento y disminución de la constante dieléctrica en función de la concentración al dopar el KNN en la posición B de la perovskita ha sido descrito por distintos autores [93, 128].

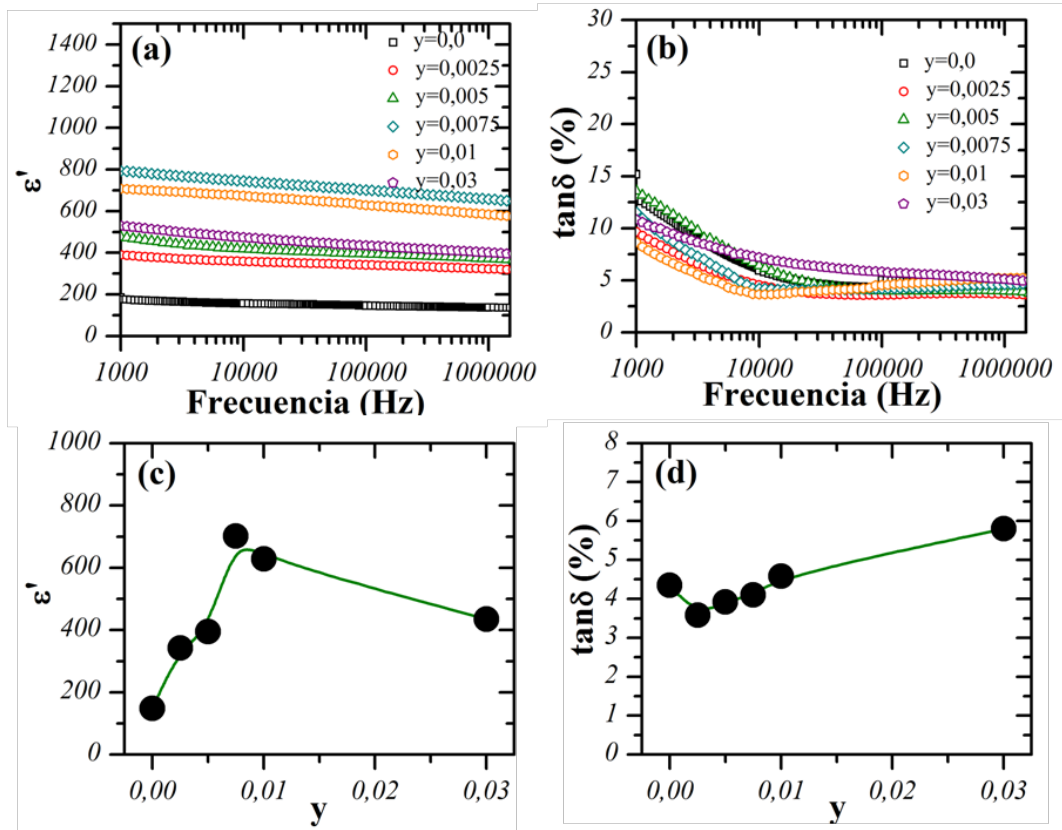


Figura 4.12.: Permitividad relativa (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la frecuencia para las cerámicas de KNN dopadas con diferentes contenidos de Yb. Evolución de la permitividad relativa (c) y las pérdidas dieléctricas (d) a 100 kHz en función de la concentración de Yb, según la fórmula $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$.

Se observó el mismo comportamiento al analizar las pérdidas dieléctricas de las cerámicas al aumentar la concentración de elemento dopante. En primer lugar, se aprecia una disminución de las pérdidas dieléctricas hasta alcanzar el límite de solu-

bilidad alrededor de $y = 0,0075$, donde a partir de esta concentración, las pérdidas aumentan significativamente. Este hecho puede ser debido a la formación de la fase secundaria para altos contenidos de Yb y a la introducción de parte del dopaje en la posición A de la perovskita.

4.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 4.13 muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en KNN obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz. Tal y como se puede constatar, el dopaje con Yb en la posición B de la perovskita, provoca un ligero aumento de la polarización remanente P_r y del campo coercitivo E_c .

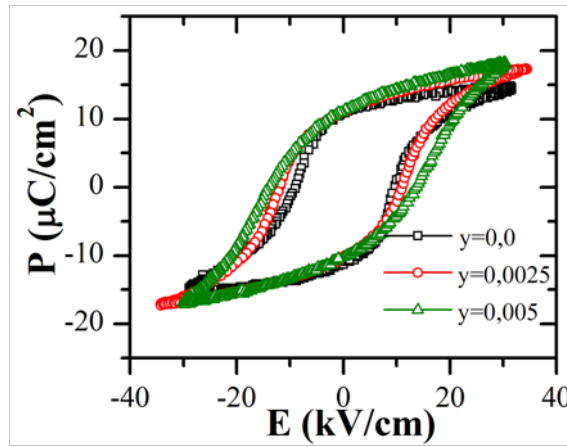


Figura 4.13.: Ciclos de histéresis de las muestras KNN-Yb con $y = 0,0025$ y $y = 0,005$.

Se han representado solamente los ciclos de histéresis asociados a las cerámicas de KNN dopadas con baja concentración de Yb $y \leq 0,005$. Los valores de P_r de las muestras de KNN-Yb $y = 0,0025$ y $y = 0,005$, son muy similares para las dos cerámicas $11,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $11,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente; mientras que los valores de E_c son ligeramente diferentes $10,9 \text{ kV}/\text{cm}$ y $13,8 \text{ kV}/\text{cm}$. Las cerámicas con mayor concentración de dopante, $y > 0,005$, presentan una repuesta de polarización asociada a fenómenos de conducción; es decir, presentan un aumento de la polarización al disminuir el campo aplicado ocasionado por un efecto de corriente resistiva. Este efecto se debe a las elevadas pérdidas dieléctricas relacionadas con la posible introducción de Yb en la posición A de la perovskita, tal y como se ha comentado anteriormente.

Se analizaron también las propiedades piezoeléctricas de estos compuestos. En la Figura 4.14 se muestran los valores de las constantes piezoeléctricas, d_{31} (pC/N),

d_{33} (pC/N) y la constante electromecánica planar, k_p . Se puede apreciar como, al introducir pequeñas cantidades de iterbio, las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas aumentan ligeramente.

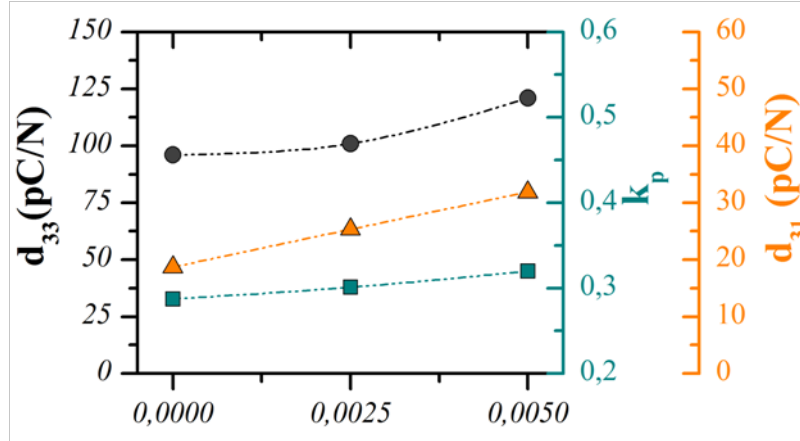


Figura 4.14.: Evolución de las propiedades piezoeléctricas de los materiales basados en KNN dopados con Yb_2O_3 .

No se pudieron analizar las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas con alto dopaje de Yb ($y > 0,005$), ya que, tal y como se ha comentado anteriormente, las cerámicas presentan una elevada conductividad.

4.3. Caracterización de las cerámicas basadas en KNN-M

4.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)

El análisis estructural de los compuestos $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}M_y)O_{3-\delta}$ con $y = 0,0$ y $0,005$ siendo $M = Ga, Ti, Yb, Zn$ y Zr , se realizó mediante difracción de rayos X sobre polvo cristalino (DRX). En la Figura 4.15 (a) se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas preparadas. En todos los casos se ha obtenido una única fase con estructura ortorrómbica y grupo espacial $Amm2$.

Al analizar los diagramas de difracción obtenidos en cada caso, se puede constatar claramente como los máximos de difracción se desplazan a ángulos mayores o menores, dependiendo del agente dopante añadido, con respecto al KNN puro. Este efecto se puede apreciar de una forma más clara al analizar los máximos de difracción correspondientes a los planos (022) y (200), Figura 4.15 (b). Este hecho, junto con la

obtención de una única fase, pone de manifiesto que los elementos dopantes entran en la estructura del KNN manteniéndose el grupo espacial ($Amm2$).

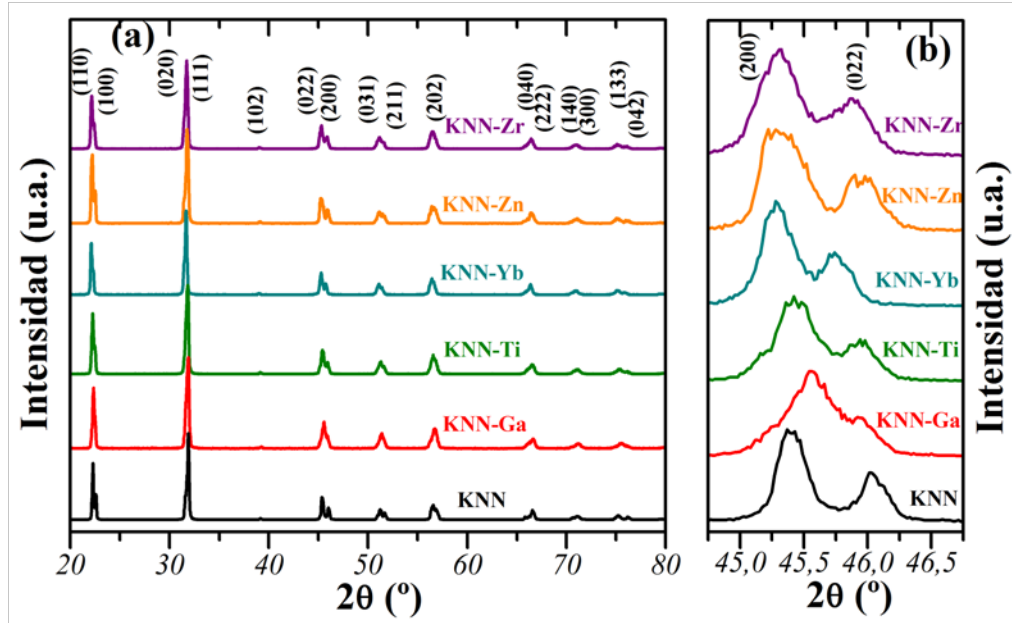


Figura 4.15.: (a) Diagramas de DRX de las cerámicas KNN-M. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° .

Se analizaron los diagramas de difracción de rayos X mediante un ajuste Le Bail con el objetivo de determinar los parámetros de celda y establecer la asignación de los índices de Miller de los compuestos estudiados utilizando *FullProf* [104]. En la Figura 4.16 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste realizado para el compuesto KNN-Ti de simetría ortorrómbica y considerando el grupo espacial $Amm2$. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de los ajustes realizados para todos los compuestos.

Al analizar los resultados obtenidos del ajuste mediante el método Le Bail se puede apreciar como aquellos dopantes que tienen un radio iónico mayor (Yb^{3+} , Zn^{2+} y Zr^{4+}) presentan un aumento del volumen de celda, mientras que el resto de dopantes (Ga^{3+} y Ti^{4+}), con radio iónico menor, muestran un volumen de celda menor [105]. Este hecho corrobora el desplazamiento de los máximos de difracción a ángulos menores en el caso del dopaje con Yb, Zn y Zr y un desplazamiento a mayores ángulos para el caso de Ga y Ti.

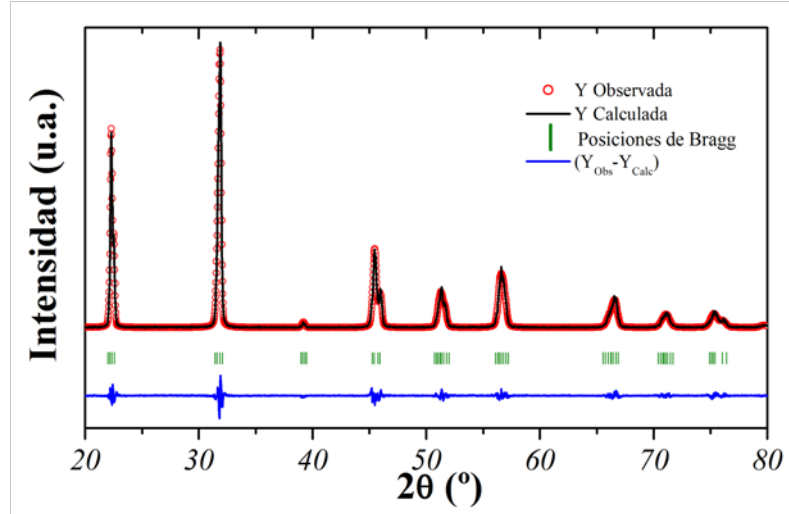


Figura 4.16.: Diagrama observado, calculado y curva diferencia de la difracción de rayos X para el compuesto $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,995}Ti_{0,005})O_{2,9975}$, grupo espacial $Amm2$, con variables de ajuste $R_p = 9,89\%$, $R_{wp} = 16,6\%$, $R_B = 1,48\%$ y $\chi^2 = 1,52$.

Los datos obtenidos muestran como en el caso del KNN dopado con Yb^{3+} , aun teniendo un radio iónico mucho mayor que el Zr^{4+} y el Zn^{2+} , el volumen de celda no varia de forma significativa con respecto al KNN puro. Tal y como se ha tratado en la Sección 4.2 este hecho indica que probablemente parte del dopaje de Yb se introduzca en la posición A de la perovskita y, por lo tanto, el volumen de celda no se vea modificado como cabría esperar.

Tabla 4.2.: Parámetros de celda, radio iónico del elemento dopante, en el caso del KNN puro se muestra el radio iónico del Nb(V), densidad relativa y variables de ajuste mediante método Le Bail para las cerámicas basadas en KNN dopadas con Ga, Ti, Yb, Zn y Zr.

Compuesto	Radio I. (Å) [105]	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	$\rho_{rel.}(\%)$	χ^2	R_B
KNN-Ti	0,61	3,9566(9)	5,6307(4)	5,6570(4)	126,03(1)	96,7	1,52	1,48
KNN-Ga	0,62	3,9471(6)	5,6350(5)	5,6644(7)	125,98(2)	97,2	1,76	1,62
KNN	0,64	3,9476(8)	5,6380(1)	5,6686(1)	126,16(1)	95,3	2,29	4,45
KNN-Zr	0,72	3,9559(3)	5,6483(2)	5,6690(3)	126,67(3)	98,2	1,48	1,74
KNN-Zn	0,74	3,9563(2)	5,6457(3)	5,6786(3)	126,83(2)	97,7	1,54	1,08
KNN-Yb	0,868	3,9566(2)	5,6369(1)	5,6681(1)	126,28(4)	97,2	1,73	1,46

La Figura 4.17 muestra la variación de los parámetros de celda de las cerámicas basadas en el KNN al ser dopadas con elementos de distinto radio iónico. Al analizar la tendencia de los parámetros de celda se puede apreciar como la mayor variación

se produce en los parámetros b y c, mientras que para el parámetro de celda a, esta modificación es mucho menor. Asimismo, la variación del volumen de celda muestra la misma tendencia, un aumento del volumen de celda al aumentar el radio iónico del elemento dopante.

Aunque las variaciones en los parámetros de celda son pequeñas, estas variaciones y su tendencia en función del radio iónico corroboran que los elementos dopantes se introducen en la posición B de la perovskita. Este hecho conlleva la creación de vacantes de oxígeno para asegurar la electroneutralidad del sistema; excepto en el caso del Yb donde tanto los parámetros como el volumen de celda prácticamente no se ven modificados respecto al KNN puro.

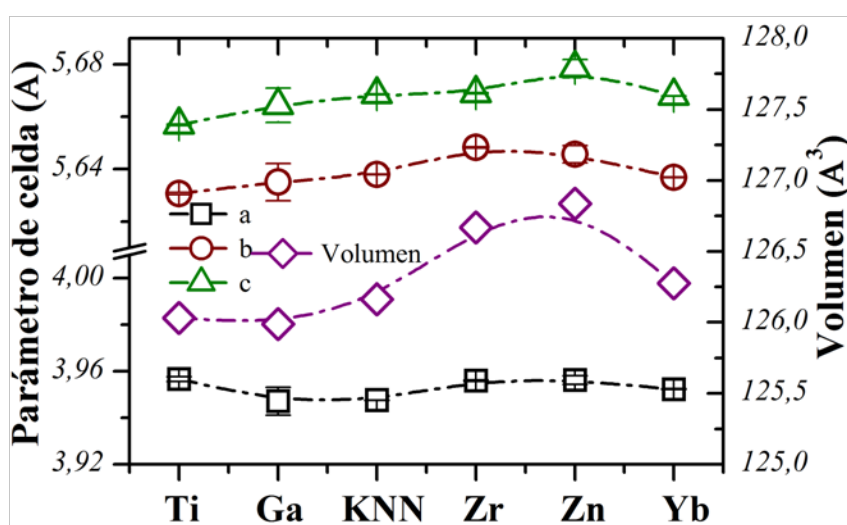


Figura 4.17.: Evolución de los parámetros y volumen de celda en función del elemento dopante.

Debe destacarse que los valores de los parámetros de celda obtenidos no presentan una variación lineal en función del radio iónico, ya que los elementos dopantes presentan distintos números de oxidación, este hecho puede hacer variar de una forma significativa el efecto que puedan provocar en la estructura de la perovskita.

Se analizaron, también, los diagramas de difracción en función de la temperatura de todas las cerámicas de KNN-M desde 30 °C hasta 450 °C, cada 20 °C, con la finalidad de determinar las transiciones de fase estructurales. El intervalo de temperaturas a estudiar se estableció mediante estudios preliminares de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 4.18 se presenta, a modo de ejemplo, la variación de los parámetros de celda de la muestra de KNN dopada con ZrO₂.

Los resultados obtenidos muestran un cambio de estructura alrededor de 180 °C, pasando de una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Amm2$ a una estructural tetragonal, $P4mm$. La estructura tetragonal se mantiene hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 400 °C, donde aprecia un cambio estructural hacia una estructura cúbica con grupo espacial $Pm-3m$.

Se han observado ambas transiciones de fase para todas las cerámicas de KNN-M, aunque aparecen a distinta temperatura en función del dopante añadido. Esta misma evolución estructural ha sido constatada por distintos autores en cerámicas basadas en el KNN [35].

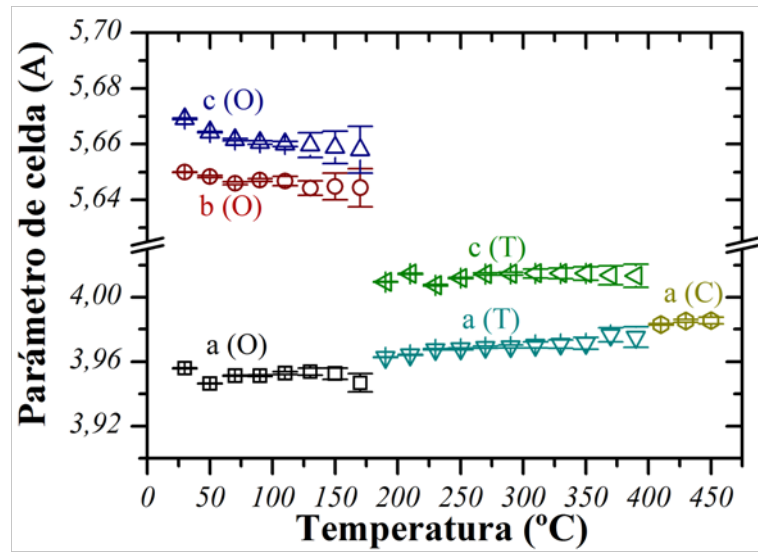


Figura 4.18.: Evolución de los parámetros de celda en función de la temperatura para la cerámica $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,995}Zr_{0,005})O_{2,9975}$. Estructura ortorrómbica (O), tetragonal (T) y cúbica (C).

En la Figura 4.19 se muestra la evolución de las transiciones de fase determinadas mediante el análisis de los DRX de cada cerámica a distintas temperaturas.

Se puede observar como la adición de distintos dopantes en la estructura de la perovskita de KNN desplaza, en mayor medida, la temperatura de la transición tetragonal-cúbica a menor temperatura en todos los casos, siendo este efecto más acusado en el caso del Ga y Yb.

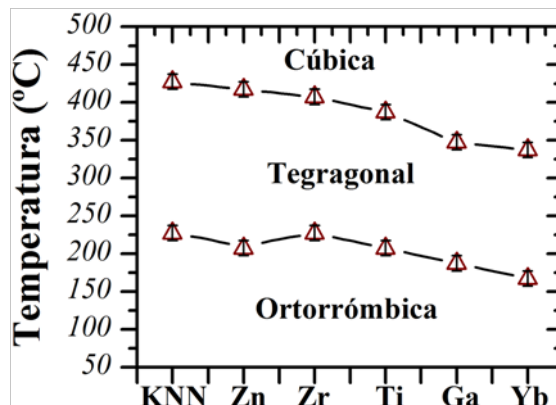


Figura 4.19.: Evolución de las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica en función del elemento dopante. Las transiciones de fase han sido determinadas a partir del análisis de los DRX de cada cerámica a distintas temperaturas.

Los espectros Raman de los materiales cerámicos de KNN-M se muestran en la Figura 4.20 (a). En todos los casos se aprecian los principales modos de vibración asociados al octaedro BO_6 de la perovskita. La región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se muestra en la Figura 4.20 (b), donde se observa un ligero desplazamiento del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ hacia menor frecuencia en todos los casos. Este cambio puede deberse a una disminución de la constante de fuerza del enlace entre el catión B^{n+} de la perovskita y los oxígenos coordinados en la posición octaédrica, provocado por la creación de vacantes de oxígeno. La distorsión en los ángulos O-B-O se produce por la incorporación de M^{n+} en la estructura perovskita, tal y como ha constatado Guo *et al.* en cerámicas de KNN dopadas con, SrO, BaO y TiO_2 [130].

De esta forma, la espectroscopia Raman confirma, junto con la DRX, la introducción de los elementos dopantes en la posición B de la perovskita. Para evidenciar este efecto, se ha representado el desplazamiento Raman de los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ en función del elemento dopante en orden creciente de radio iónico, Figura 4.20 (c). Al analizar el desplazamiento Raman en función del elemento dopante, entran en juego dos efectos diferenciados. Por un lado, el efecto de la creación de vacantes de oxígeno, donde para todos los casos se aprecia un desplazamiento del modo de vibración hacia menor frecuencia con respecto al KNN puro. Por otro lado, el efecto del radio iónico del elemento dopante con un radio iónico menor o mayor al Nb^{5+} . En este sentido, en las cerámicas dopadas con los elementos Ti^{4+} y Ga^{3+} , con radio iónico menor al Nb^{5+} , el desplazamiento Raman a menor frecuencia es mucho más acusado que en el caso de las cerámicas dopadas con elementos de mayor radio iónico que el Nb^{5+} .

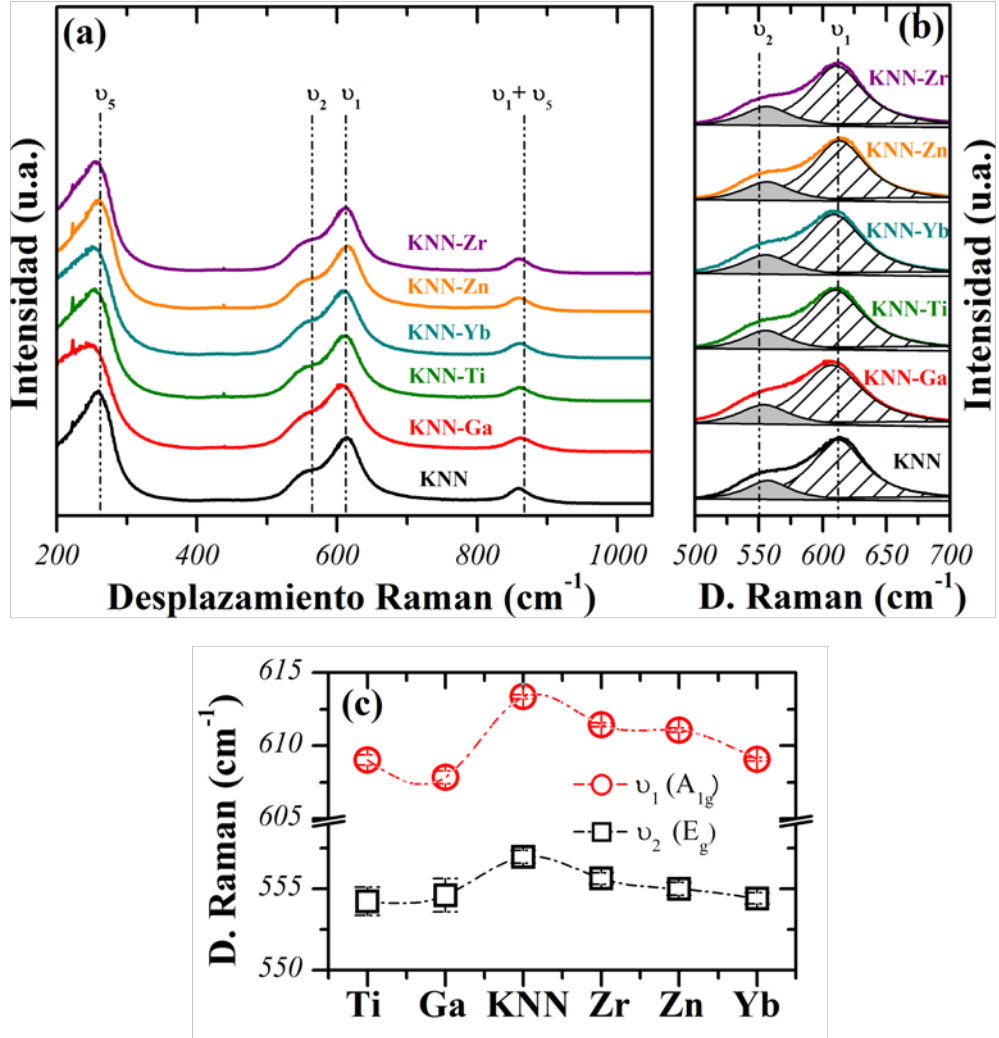


Figura 4.20.: (a) Espectros Raman de los materiales cerámicos KNN-M. (b) Ampliación del espectro Raman en el intervalo entre 500 y 700 cm^{-1} . Las curvas Lorentzianas (—) representan los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$. (c) Evolución del desplazamiento Raman de las vibraciones $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ en función del elemento dopante.

Finalmente, se analizaron los espectros Raman en función de la temperatura para todas las cerámicas preparadas desde 20 °C hasta 450 °C. No se analizaron con detalle los modos de vibración responsables de las funciones atribuidas a cada fase, sino que fueron evaluadas las diferencias cualitativas observadas en cada uno de los modos de vibración. Todos los espectros Raman fueron simulados ajustando los modos de vibración a una suma de funciones Lorentzianas, con lo que se evaluaron tanto el desplazamiento de los modos de vibración como su anchura máxima a media altura o FWHM.

En la Figura 4.21 (a) se muestran los espectros Raman en función de la temperatura para la muestra KNN-Zr en el intervalo de temperaturas correspondientes a la primera transición de fase ortorrómbica-tetragonal.

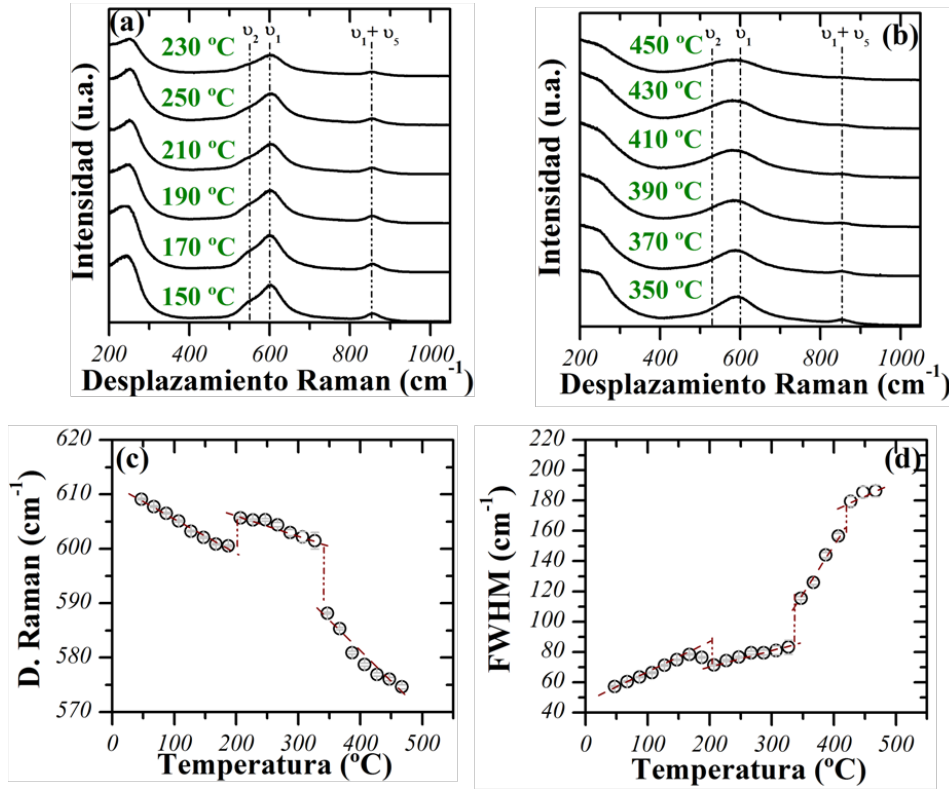


Figura 4.21.: Espectros Raman obtenidos a diferentes temperaturas para la cerámica KNN-Zr, enfatizando la transición de fase ortorrómbica-tetragonal (a) y tetragonal-cúbica (b). Evolución del desplazamiento Raman (c) y FWHM (d) del modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$.

Analizando detalladamente los espectros, se aprecian cambios significativos para los modos de vibración señalados, sobre todo para los modos de vibración correspondientes a $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$. Estos se desplazan ligeramente a menor frecuencia y se ensanchan notablemente hasta llegar a la transición de fase ~ 200 °C; a partir de esta temperatura ambos modos de vibración llegan a solaparse.

Este efecto puede verse con mayor detalle en la Figura 4.21 (c) y (d) donde se presenta la evolución del desplazamiento Raman y FWHM en función de la temperatura para el modo de vibración $A_{1g}(\nu_1)$, mostrando una anomalía tanto para el desplazamiento Raman como para FWHM alrededor de la transición de fase ortorrómbica-tetragonal. Este efecto se ha sido observado también por distintos autores para cerámicas basadas en KNN [56].

Al analizar los espectros Raman alrededor de la transición de fase tetragonal-cúbica, ~ 380 °C para el KNN-Zr, se observan nuevamente cambios significativos en los modos de vibración $A_{1g}(\nu_1)$ y $E_g(\nu_2)$ así como para el modo de vibración tipo *bending* $F_{2g}(\nu_1+\nu_5)$, Figura 4.21 (b). Se aprecia la disminución en frecuencia tanto para $A_{1g}(\nu_1)$ como para $E_g(\nu_2)$, aunque éste último queda prácticamente solapado con el primero, y un aumento de FWHM.

El cambio más significativo es la práctica desaparición del modo de vibración $F_{2g}(\nu_1+\nu_5)$ a temperaturas por encima de la transición de fase. Los cambios constatados tanto en el desplazamiento Raman como en el FWHM se aprecian con mayor detalle en la Figura 4.21 (c) y (d), donde se observan anomalías alrededor de la transición de fase tetragonal-cúbica. Estos cambios alrededor de la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica han sido descritos también en cerámicas basadas en KNN, tanto en polvo como en monocristal [36] y en $KNbO_3$ [127].

De igual manera que para el caso de las cerámicas de KNN dopadas con distintas concentraciones de iterbio, se observan modos de vibración Raman activos por encima de la temperatura de transición de fase tetragonal-cúbica. La presencia de señales Raman por encima de la T_C implica que la fase cúbica debe presentar una simetría pseudo-cúbica. La evolución las temperaturas de las transiciones de fase extraídas a partir de los espectros Raman en función de la temperatura para todas las cerámicas de KNN dopadas con distintos elementos se presenta en la Figura 4.22. Se pudo constatar el mismo comportamiento observado mediante DRX. La temperatura de la transición tetragonal-cúbica se desplaza a menor temperatura en todos los casos, siendo este efecto más acusado en el caso del Ga y Yb.

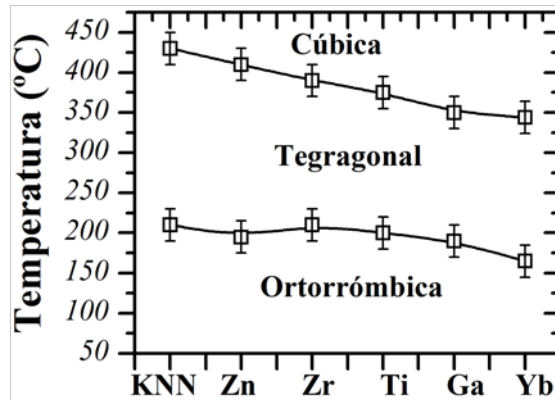


Figura 4.22.: Evolución de las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica en función del elemento dopante. Las transiciones de fase han sido determinadas a partir del análisis de los espectros Raman de cada cerámica a distintas temperaturas.

4.3.2. Análisis microestructural (SEM)

Las micrografías SEM muestran la típica morfología de los sistemas basados en el KNN. Es decir, en todos los casos se obtuvieron granos cuboidales, tal y como se puede apreciar en las Figura 4.23 (a-f), con una distribución de granos de tipo bimodal para el caso del KNN sin dopar (a) y el KNN dopado con Zn (e). La microestructura de las muestras de KNN dopadas presentan en todos los casos, excepto para el KNN dopado con Zn y Yb, una notable disminución del tamaño de grano así como un aumento de la uniformidad de la distribución de tamaño de grano.

Se analizaron mediante el método de la intersección de Fullman, la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 4.23 (g). En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

Así, se puede apreciar como la adición de elementos dopantes en la posición B de la perovskita, inhibe el crecimiento de grano y disminuye el número de granos anormalmente grandes como, ocurre en el caso del KNN puro. Materiales cerámicos con tamaño de grano pequeño y una distribución uniforme del tamaño de grano pueden dar lugar a una mejora de las propiedades eléctricas del material, tal y como se ha sugerido en distintos materiales [47]. Este efecto se ha observado también en cerámicas de KNN dopadas en la posición B de la perovskita con ZrO_2 [113]. En este sentido, el estudio de TEM/EDS realizado por B. Malic *et al.* muestra como la inhibición del crecimiento de grano en cerámicas de KNN dopadas con ZrO_2 puede venir determinado por la acumulación de Zr en el borde de grano, disminuyendo su movilidad y, por lo tanto, su crecimiento.

En cambio, en el caso del KNN dopado con Zn, el material presenta un tamaño de grano de $\sim 7,9 \mu\text{m}$, mucho mayor al observado en el caso del KNN puro, $\sim 4,2 \mu\text{m}$, y con una distribución de tamaños más homogénea. Este efecto se pone de manifiesto en la desviación estándar del tamaño de grano medio. Este hecho sugiere que la adición de pequeñas cantidades de Zn promueve el crecimiento de grano, dando lugar a una mayor uniformidad de tamaño de grano [45]. En este caso, al contrario de lo ocurrido con los demás elementos dopantes, el ZnO actúa como promotor de la sinterización, disminuyendo la temperatura de sinterización y promoviendo el crecimiento de grano, tal y como han sugerido diversos autores [45, 47, 120].

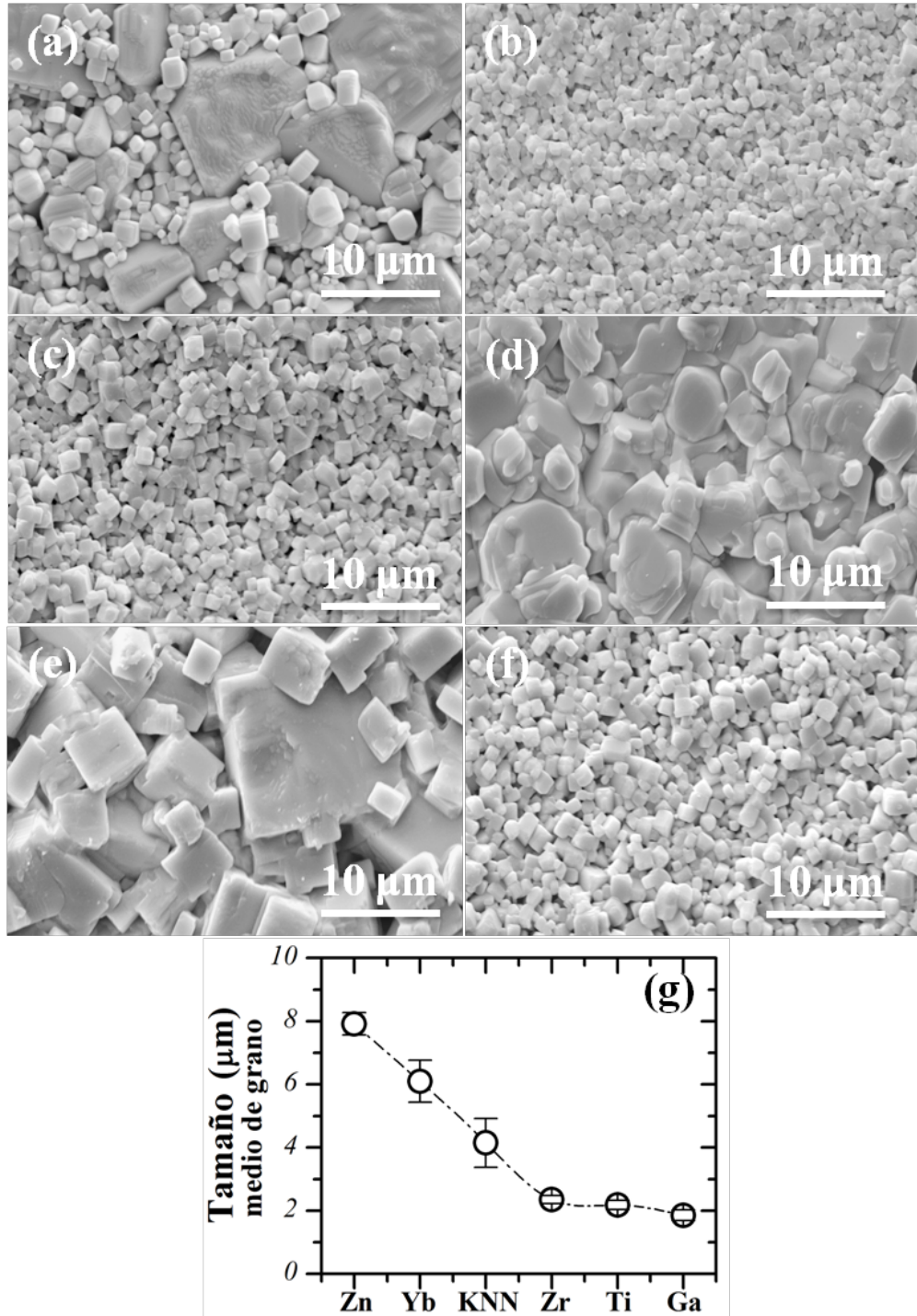


Figura 4.23.: Micrografías de los materiales cerámicos basados en KNN (a) sin dopar, y dopados con (b) Ga, (c) Ti, (d) Yb, (e) Zn y (f) Zr. (g) Evolución del tamaño de grano medio en función del elemento dopante.

Se analizaron todas las cerámicas de KNN dopadas mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS). Se examinaron detalladamente tanto el centro de los granos como el borde de grano, con la finalidad de apreciar alguna diferencia composicional significativa. Tal y como se muestra en la Tabla 4.3, en todos los casos la relación Na/K y (Na+K)/Nb es cercana a 1, poniendo de manifiesto la obtención de la estequiometría deseada.

Tabla 4.3.: Composición elemental de las cerámicas presentadas en la Figura 4.23 determinadas mediante el análisis EDS.

	% at. ^a				Na/K	(Na+K)/Nb
	Na	K	Nb	M		
KNN	10,18	10,24	20,44	–	0,99	1
KNN-Ga	10,15	10,08	20,32	–	1,01	0,99
KNN-Ti	10,04	9,98	20,1	–	1,01	0,99
KNN-Yb	9,95	10,1	20,15	–	0,98	0,99
KNN-Zn	10,18	10,22	20,46	–	0,99	0,99
KNN-Zr	10,09	10,18	20,34	–	0,99	0,99
Composición nominal	10	10	19,9	0,1	1	1

^a El % atómico de Na, K y Nb se normalizó asumiendo una estequiometría ABO₃. Los resultados representan el promedio de tres análisis adquiridos en distintas zonas de cada muestra.

4.3.3. Propiedades dieléctricas

En la Figura 4.24 (a) se presenta la variación de la permitividad relativa con la temperatura a 10 kHz para las diferentes composiciones. Todas las muestras presentan el mismo comportamiento: una anomalía dieléctrica alrededor de 200 °C asociada a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}); y una segunda anomalía dieléctrica a mayor temperatura, alrededor de 420 °C, que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica. La temperatura de Curie, (T_C), asumiendo que se corresponde con la temperatura del máximo de permitividad, se desplaza a valores menores dependiendo del elemento dopante.

Las pérdidas dieléctricas se mantienen prácticamente constantes y con valores inferiores a 5 % hasta temperaturas alrededor de la T_C y superiores, donde las pérdidas dieléctricas aumentan hasta valores inferiores al 20 %. En el caso del KNN-Yb, las pérdidas aumentan de manera considerable a partir de la primera transición (T~160 °C), Figura 4.24 (b). Este hecho puede deberse, tal y como se ha comentado en la Sección 4.2, a que parte del Yb se introduzca no sólo en la posición B de la perovskita,

sino también en la posición A.

En la Figura 4.24 se han representado (c), tanto T_{O-T} como T_C , en función del elemento dopante. Así, se puede observar como la adición de distintos dopantes en la estructura de la perovskita de KNN desplaza a menor temperatura ambas transiciones de fase, aunque este efecto es más acusado para la temperatura de Curie que para la transición ortorrómbica-tetragonal.

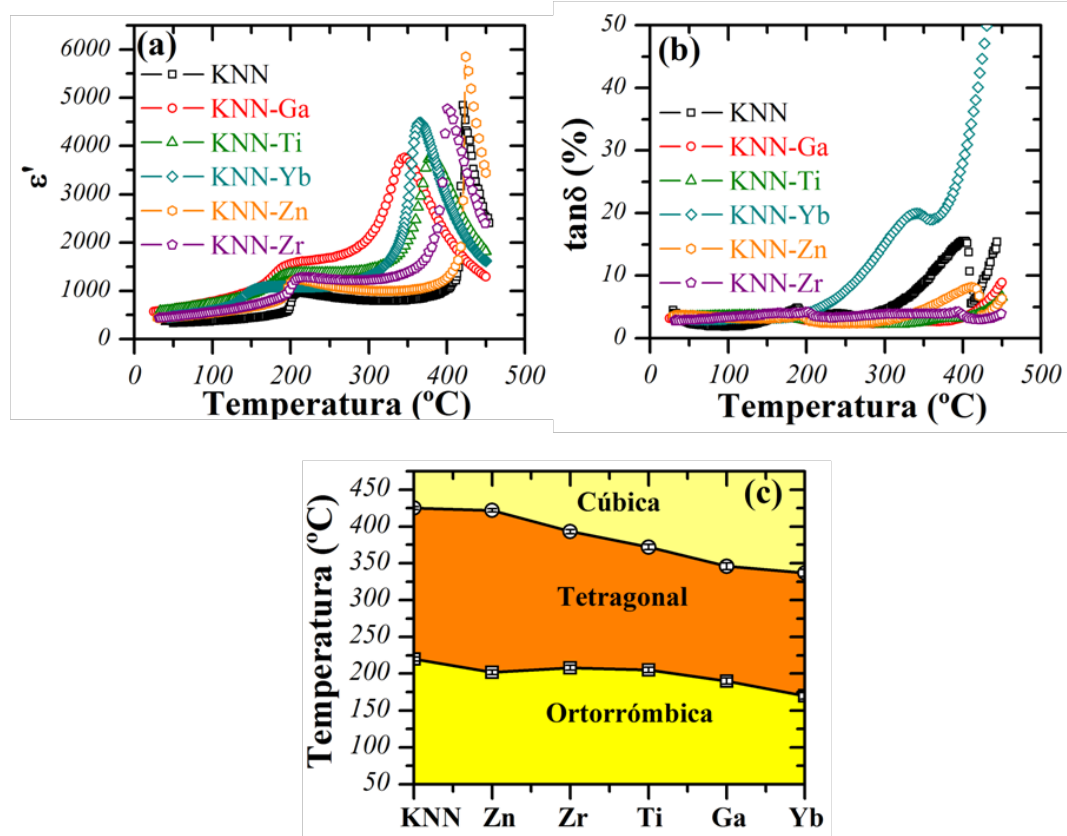


Figura 4.24.: (a) Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') con la temperatura, para las cerámicas basadas en KNN dopadas. (b) Evolución de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura para las cerámicas de KNN dopadas. (c) Evolución de T_{O-T} y T_C en función del elemento dopante.

Con la finalidad de obtener más información acerca de la transición de fase tetragonal-cúbica, se midió la permitividad relativa en función de la temperatura a distintas frecuencias (5 kHz - 1 MHz). A modo de ejemplo, se muestran los resultados obtenidos en el caso del KNN-Ga en la Figura 4.25 (a).

Las cerámicas con una transición ferroeléctrica normal presentan una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica estrecha e independiente de la frecuencia. No obstante, en las cerámicas de KNN dopadas se observa un ligero ensanchamiento del máximo en comparación con el KNN puro, con lo que la transición de fase del KNN dopado tiene un carácter típico de una transición de fase difusa. Este hecho podría ser resultado de una inhomogeneidad composicional que forma grupos de cationes o clústeres de tamaño nanométrico que presentan desorden local dentro de la estructura, tal y como se ha sugerido en otros sistemas [130–132].

Para evaluar con mayor detalle la evolución de la difusividad, γ , de las cerámicas de KNN dopadas se empleó la ley de Curie-Weiss modificada [115]. En la Figura 4.25 (b) se representa $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas de KNN-M preparadas.

Todas las cerámicas estudiadas se ajustan de una manera notable a una relación lineal. Los valores de γ se determinaron a partir de las pendientes de los datos experimentales obtenidos mediante la ley de Curie-Weiss modificada. Los resultados de γ en función del elemento dopante se presentan en la Figura 4.25 (c).

Los valores de γ más bajos obtenidos son para las cerámicas de KNN y KNN-Zn, 1,18 y 1,24 respectivamente; mientras que las cerámicas dopadas con Zr y Ti presentan los valores más elevados, 1,78 y 1,87, respectivamente. El incremento de los valores de γ podría indicar, por un lado, la estabilización de una estructura con cierto desorden local; y por otro lado, la formación de nanoregiones, o bien una combinación de ambas contribuciones, que podrían originar el comportamiento difuso para las cerámicas de KNN-M. Por lo tanto, el comportamiento difuso estaría asociado al mayor desorden generado en la posición B de la perovskita, junto con la formación de vacantes aniónicas.

Se puede establecer la relación entre el tamaño de grano y la difusividad. Así los dopajes que inhiben el crecimiento de grano presentan transiciones de fase difusas (Zr, Ti), mientras que los elementos que favorecen el crecimiento de grano presentan transiciones de fase menos difusas y típicas de un ferroeléctrico normal.

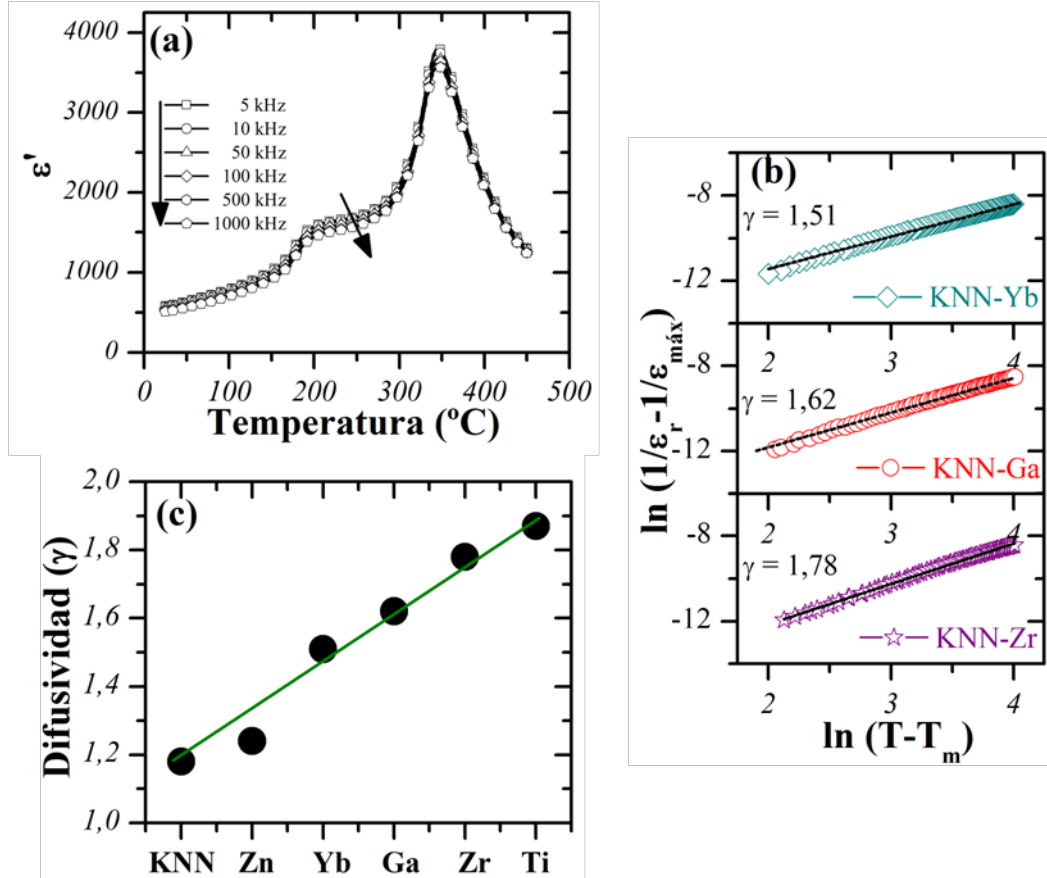


Figura 4.25.: (a) Dependencia de la permitividad con la temperatura a distintas frecuencias para el KNN-Ga. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ para las cerámicas basadas en KNN dopadas, las líneas representan el ajuste lineal de la ley de Curie-Weiss modificada. (c) Evolución de la difusividad γ en función del elemento dopante.

En la Figura 4.26 (a) y (b) se muestran las propiedades dieléctricas a temperatura ambiente de las cerámicas basadas en KNN dopadas con distintos elementos en función de la frecuencia.

La adición de elementos dopantes provoca un incremento de la permitividad relativa con respecto al KNN puro, así como una disminución de las pérdidas dieléctricas en todos los casos, excepto cuando el KNN se dopa con Yb. Estos efectos se pueden observar de una manera más detallada en la Figura 4.26 (c) y (d), donde se representan los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas obtenidas para el KNN dopado con distintos elementos. Los mejores resultados se obtienen con las cerámicas de KNN dopadas con Ga y Ti, ya que presentan un aumento significativo de la permitividad relativa y un descenso notable de las pérdidas dieléctricas con respecto al KNN puro a lo largo del intervalo de frecuencias medido.

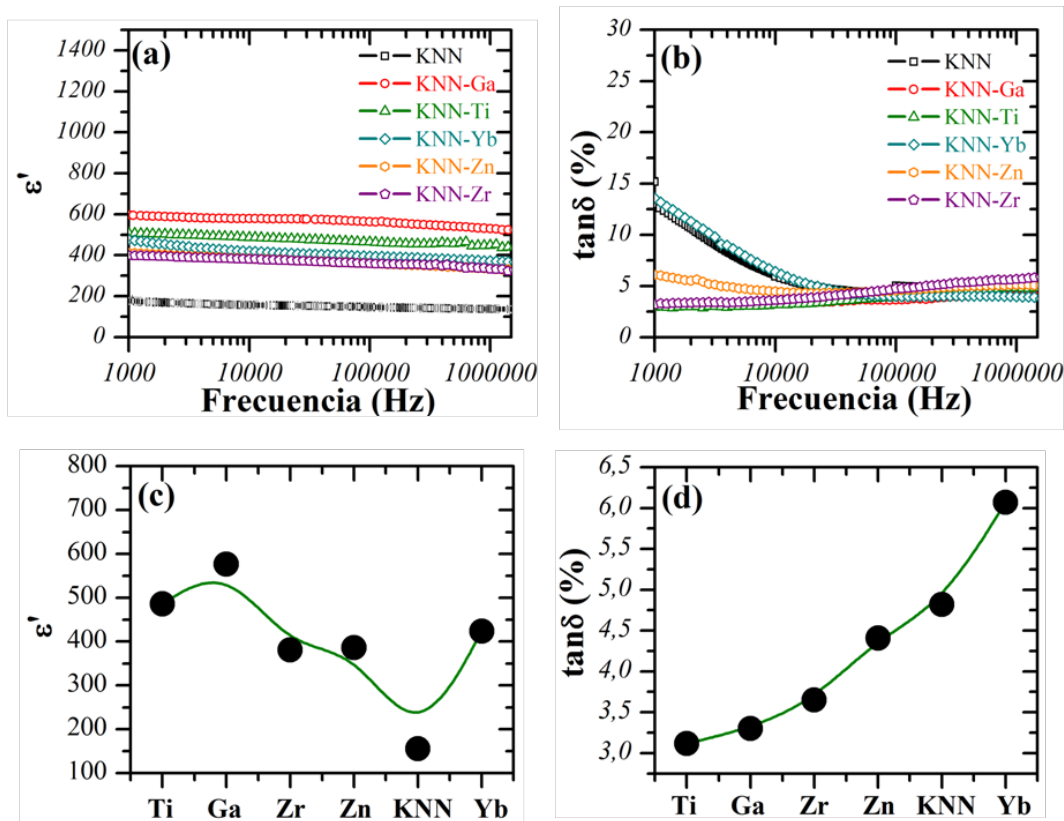


Figura 4.26.: Permitividad relativa (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la frecuencia para las cerámicas de KNN dopadas. Evolución de la permitividad (c) y las pérdidas dieléctricas (d) a 100 kHz en función del elemento dopante.

4.3.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 4.27 (a) muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos basados en KNN obtenidos a temperatura ambiente y 1 Hz. En todos los casos, excepto para el KNN puro y KNN dopado con Yb, fue necesario aplicar un campo eléctrico de 50 kV/cm para obtener un ciclo de histéresis completo. La Figura 4.27 (b) y (c) muestra la evolución de P_r y E_c con el elemento dopante. En ambos casos se observa una evolución similar, un aumento de ambos parámetros al dopar el KNN puro.

Por un lado, estos resultados indican, que al dopar el KNN en la posición B de la perovskita se genera un mayor número de dominios efectivos que contribuyen a aumentar la polarización remanente. Por otro lado, el aumento del campo coercitivo indica que el material se endurece, es decir, es necesario aplicar un campo eléctrico mayor para mover los dominios.

Debe destacarse el notable aumento de la polarización remanente observado para el caso del KNN dopado con ZrO_2 , donde se obtiene un valor de $P_r \sim 20 \mu C/cm^2$; mientras que para el caso del KNN puro se obtiene un valor de $P_r \sim 10 \mu C/cm^2$. Estos resultados muestran que con pequeñas cantidades de dopante se puede duplicar el valor de la polarización remanente del KNN.

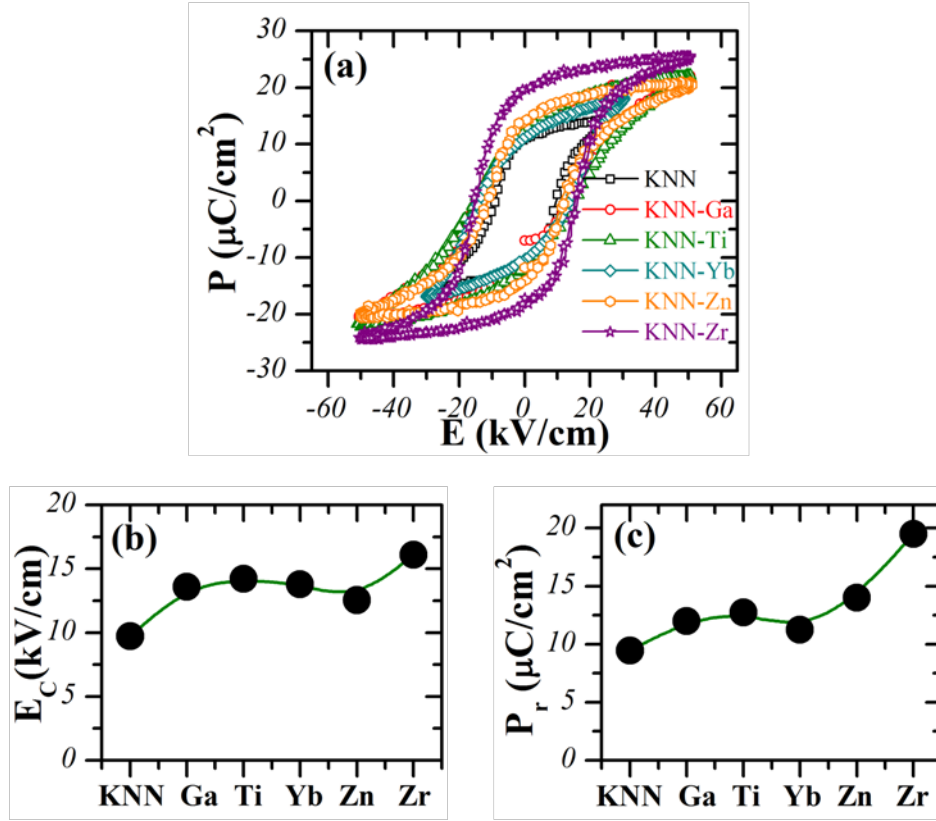


Figura 4.27.: (a) Ciclos de histéresis de las muestras KNN-M. (b) Variación del campo coercitivo, E_c , y (c) de la polarización remanente, P_r , para las muestras de KNN dopadas.

Se analizaron también las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas de KNN dopadas. En la Figura 4.28 se muestran los valores de las constantes piezoeléctricas, d_{31} (pC/N), d_{33} (pC/N) y la constante electromecánica planar, k_p . En todos los casos se observa el mismo comportamiento, es decir, al introducir pequeñas cantidades de elemento dopante, las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas de las cerámicas aumentan.

Esta mejora de las propiedades piezoeléctricas y electromecánicas puede deberse a un aumento de la densidad relativa de las cerámicas al ser dopadas, ya que al aumentar

la densidad relativa, aumenta la permitividad relativa y, en consecuencia, aumenta la constante piezoeléctrica d_{33} , dado que ésta es proporcional a la permitividad eléctrica.

Además del incremento en la densidad relativa de las cerámicas, los elementos dopantes introducidos, mejoran las propiedades del material con respecto al KNN puro. En el caso del dopaje con ZrO_2 se alcanzan valores de k_p y d_{33} del 35 % y 134 pC/N, respectivamente. Estos valores son superiores a los que se recogen en la bibliografía para este mismo elemento dopante, pero con mayor concentración de dopante [113].

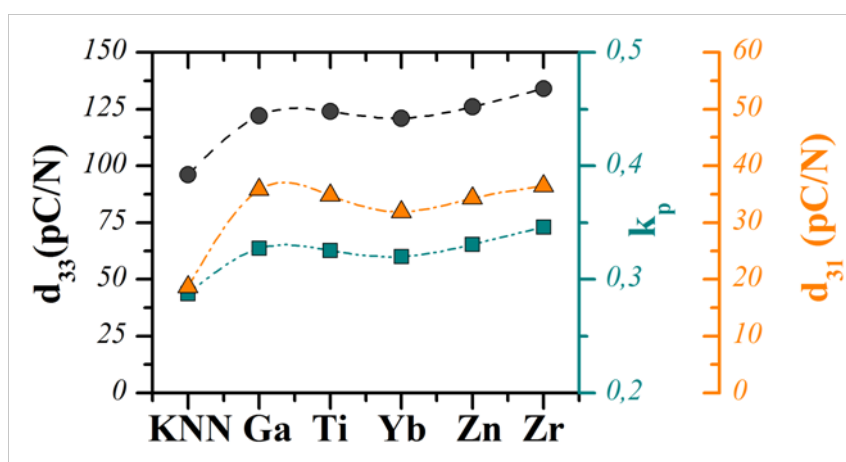


Figura 4.28.: Evolución de las propiedades piezoeléctricas de los materiales basados en KNN.

4.4. Resumen

En este capítulo se ha estudiado la creación de vacantes aniónicas mediante el dopaje de tipo aceptor en las cerámicas basadas en el $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$. Por un lado, se ha analizado el efecto de la concentración de dopante, Yb^{3+} , y por otro lado, se ha estudiado el efecto del dopaje con distintos elementos. Tanto la concentración como el tipo de dopante influyen de una manera significativa en las propiedades eléctricas del material, y a su vez modifican ligeramente su estructura y microestructura.

Tal y como se ha detallado en este capítulo, la solubilidad del Yb^{3+} está limitada a concentraciones de $y \leq 0,0075$ en el sistema $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$. Para concentraciones más elevadas se observan tendencias estructurales, microestructurales y eléctricas distintas de las observadas para concentraciones menores de dopante. Los resultados obtenidos sugieren que esta diferente tendencia observada podría implicar la introducción de una cierta cantidad de elemento dopante en la posición A de la perovskita.

Para una misma concentración, pero distinto tipo de dopante, se obtuvieron cerámicas sin la presencia de fases secundarias y se observaron cambios estructurales en función del radio iónico del elemento dopante. Los dopantes con radio iónico menor al radio iónico del Nb(V) mostraron un volumen de celda menor que el KNN puro, mientras que los dopantes con radio iónico mayor que el Nb(V) presentaron volúmenes de celda mayores que el KNN puro.

Al analizar la microestructura de las cerámicas preparadas, se han observado cambios notables tanto en la morfología como en el tamaño de grano en función del tipo de dopante, así como de la concentración de dopante, en este caso de Yb^{3+} . Al introducir distintos dopantes de tipo aceptor en la posición B de la perovskita, se obtienen cerámicas con una distribución de grano homogénea y un tamaño de grano de $\sim 2\mu m$ (Zr^{4+} , Ti^{4+} y Ga^{3+}), y cerámicas con una distribución de grano menos homogénea y un tamaño de grano mayor (Yb^{3+} y Zn^{2+}). Al analizar la influencia de la concentración de dopante, se aprecian dos tendencias claras: (I) a baja concentración de dopante, se constata un aumento del tamaño de grano y un ligero cambio en la morfología de los granos y, (II) a mayor concentración de dopante, se observa una brusca disminución del tamaño de grano y una mayor homogeneidad del tamaño de grano.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas preparadas muestran variaciones significativas de las temperaturas de las transiciones de fase, tanto al aumentar la

concentración dopaje, como al variar el tipo de dopante. Así, se puede ver una disminución de las temperaturas de las transiciones de fase al aumentar la concentración de Yb^{3+} , hasta alcanzar el límite de solubilidad. Del mismo modo, se observa una disminución de las temperaturas de transiciones de fase ferroeléctrica-ferroeléctrica y ferroeléctrica-paraeléctrica en función del elemento dopante.

En la Figura 4.29 se resumen los resultados del estudio de las transiciones de fase realizado mediante distintas técnicas. Tal y como se puede apreciar, independientemente de la técnica instrumental utilizada, las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica aparecen a las mismas temperaturas para todas las cerámicas estudiadas. En el caso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), las temperaturas de las transiciones de fase aparecen a menor temperatura debido al carácter dinámico de la medida.

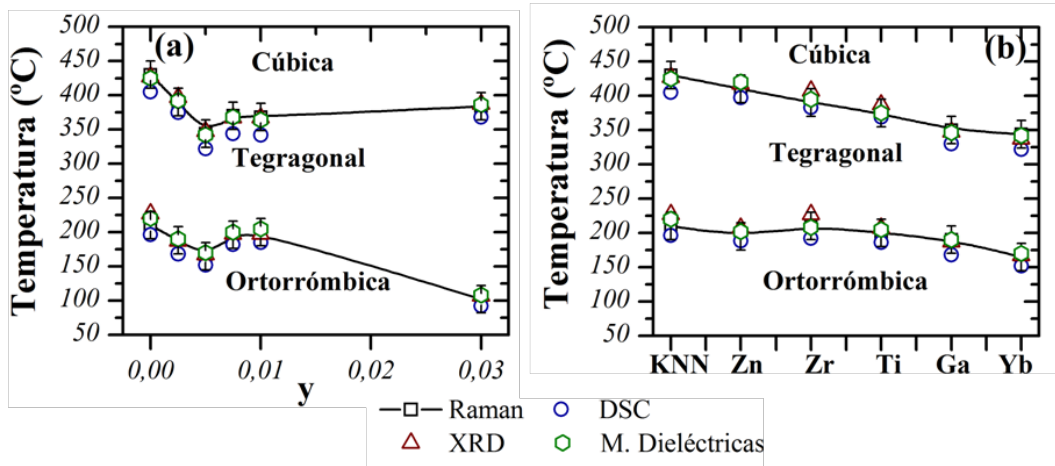


Figura 4.29.: Comparación de la evolución de T_{O-T} y T_C en función de la concentración de Yb^{3+} (a) y en función del elemento dopante (b), según las técnicas utilizadas.

Nuevamente, las medidas de la permitividad relativa y pérdidas dieléctricas, a temperatura ambiente, muestran una distinta tendencia en función de la concentración de Yb^{3+} . Se constata un aumento de la permitividad y un descenso de las pérdidas dieléctricas hasta alcanzar el límite de solubilidad, así como un descenso de la permitividad y un aumento de las pérdidas dieléctricas por encima del límite de solubilidad. En el caso de las cerámicas dopadas con distintos elementos dopantes, se aprecian, en todos los casos, valores de permitividad notablemente superiores a los observados para el caso del KNN puro y unas pérdidas dieléctricas muy inferiores a las obtenidas para el KNN puro, a excepción del KNN dopado con Yb^{3+} .

Las cerámicas preparadas con distinta concentración de Yb^{3+} no muestran variacio-

nes significativas de las propiedades ferroeléctricas. No obstante, se percibe un ligero aumento de las propiedades piezoeléctricas al aumentar la concentración de dopante. En cambio, para las cerámicas dopadas con distintos elementos, se aprecia un notable aumento de la polarización remanente y un ligero aumento del campo coercitivo, sobre todo para el caso del KNN dopado con Zr^{4+} , donde se llega a duplicar el valor de la polarización remanente respecto al KNN sin dopar. Asimismo, las propiedades piezoeléctricas se ven incrementadas notablemente en función del elemento dopante, incluso se puede aumentar en $\sim 45\%$ el valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} , al dopar el KNN con Zr^{4+} .

Finalmente, debe destacarse que la introducción de elementos dopantes de tipo aceptor en la posición B de la perovskita modifican de una manera significativa tanto la estructura como la microestructura de las cerámicas. Aún así, las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas se ven modificadas en función, sobre todo, del elemento dopante. De este modo, mediante pequeños dopajes se puede modificar tanto la estructura como la microestructura de las cerámicas basadas en el $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ y, especialmente, pueden modularse sus propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.

5. Efecto de la atmósfera de sinterización en el KNL-NTS

5.1. Introducción

Tal y como se ha comentado anteriormente, uno de los materiales piezoeléctricos libres de plomo más estudiados es el basado en el sistema $(\text{K,Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$. En concreto, para la composición $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,1}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3$, (KNL-NTS), se han obtenido coeficientes piezoeléctricos notables [133], convirtiendo esta composición en una de las posibles candidatas a sustituir al PZT. Además, a raíz de los excelentes resultados conseguidos por Saito *et al.* [28], al utilizar un método de procesado del material por texturación, se han llegado a obtener materiales con propiedades muy parecidas e incluso mejores que las observadas para el PZT. Desafortunadamente, preparar materiales cerámicos empleando estas técnicas de texturación es, a día de hoy, inviable tanto tecnológicamente como económicamente. Por este motivo, es necesario seguir desarrollando nuevos métodos de preparación de cerámicas, basadas en el KNN, que permitan obtener materiales con excelentes propiedades con un coste tecnológico y económico bajo.

Algunas de las propiedades del sistema KNL-NTS no son aptas para todas las posibles aplicaciones. Las pérdidas dieléctricas y mecánicas son similares a las observadas para un típico PZT blando a temperatura ambiente [133]. Además, la respuesta de las cerámicas basadas en el sistema KNL-NTS, presentan un comportamiento no lineal notable, con lo que las propiedades dependen fuertemente del campo eléctrico o estrés mecánico aplicado, debido principalmente a efectos extrínsecos del material [134].

Pequeñas modificaciones en la preparación de las cerámicas pueden dar lugar a variaciones en la respuesta dieléctrica o piezoeléctrica del material [135,136]. En este sentido, la creación de vacantes de oxígeno puede favorecerse o inhibirse variando las condiciones de sinterización [137,138] y por lo tanto, puede modificarse la respuesta

dieléctrica y piezoeléctrica del material.

Así, en este capítulo se detallan los efectos estructurales, microestructurales, el comportamiento dieléctrico y piezoeléctrico de las cerámicas de KNL-NTS con composición $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ al variar las condiciones de sinterización. Se evaluarán tanto el efecto de la atmósfera de sinterización (aire sintético, Ar o O_2) como el tiempo de sinterización (2 - 16 h).

5.2. Caracterización de las cerámicas sinterizadas bajo aire sintético, O₂ y Ar

5.2.1. Análisis estructural (DRX)

En la Figura 5.1 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las cerámicas de $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ en función del tiempo y de la atmósfera de sinterización. Los resultados muestran la formación de una única fase para las cerámicas sinterizadas durante 2 h y bajo atmósferas de O₂ o Ar. Para el resto de cerámicas se aprecia la formación de la fase secundaria rica en potasio asignada como $K_3LiNb_6O_{17}$ (PDF#36-0533), con estructura tipo bronce de wolframio o *TTB*.

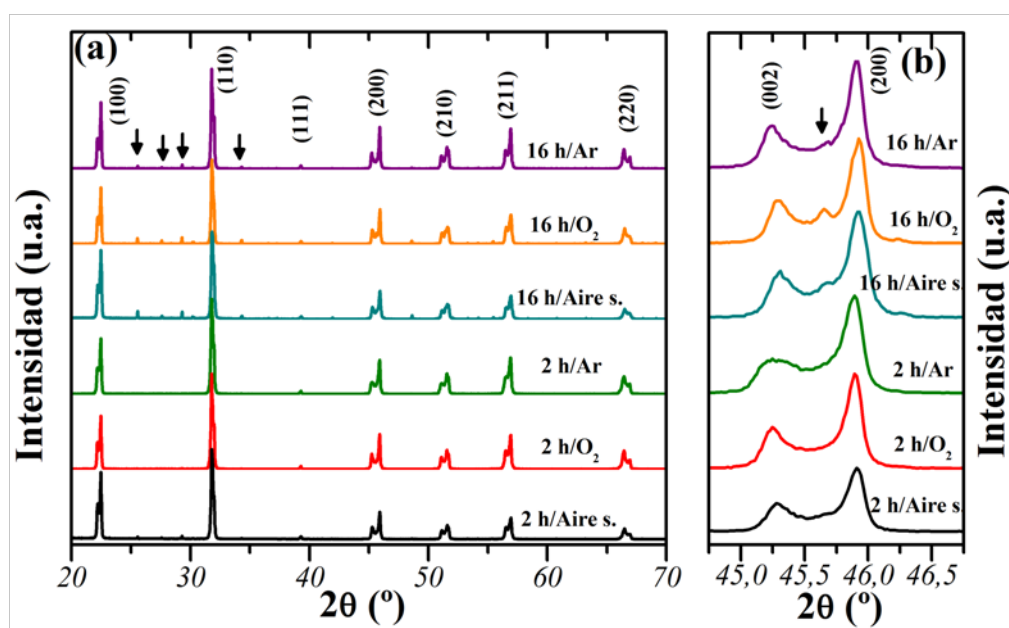


Figura 5.1.: (a) Diagramas de DRX de las cerámicas KNL-NTS. (b) Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . Las flechas denotan la formación de la fase secundaria $K_3LiNb_6O_{17}$, (PDF#36-0533).

Se analizaron con detalle los diagramas de difracción para todas las cerámicas, mediante un ajuste Le Bail utilizando *FullProf* [104], con la finalidad de determinar la evolución de los parámetros de celda y establecer los índices de Miller. Éstos se pudieron ajustar a una estructura tetragonal y con grupo espacial $P4mm$.

Un examen en detalle de los máximos de difracción en el intervalo $44-47^\circ$, 2θ , pone de manifiesto el desdoblamiento de los máximos correspondientes a los planos (002)

y (200), con una relación de intensidad de los máximos $I_{(002)}/I_{(200)}$ cercano a 0,5, asociado a una estructura tetragonal [59]. Los parámetros de celda y los parámetros de ajuste para todas las cerámicas se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1.: *Parámetros de celda y densidad relativa de las cerámicas basadas en KNL-NTS sinterizadas a distintas atmósferas y tiempos.*

Tiempo	Atmósfera	Densidad relativa (%)	a (Å)	c (Å)	Tetragonalidad (c/a)±0,0001
2 h	Aire sintético	94,8	3,9547(6)	3,9975(1)	1,0109
	Ar	94,5	3,9572(5)	4,001(9)	1,0111
	O ₂	95,4	3,9553(6)	4,0009(3)	1,0115
16 h	Aire sintético	96,0	3,9528(8)	3,9965(3)	1,0110
	Ar	95,4	3,9542(7)	3,9964(8)	1,0116
	O ₂	96,9	3,9500(6)	4,0001(1)	1,0117

Al analizar los resultados obtenidos mediante el ajuste Le Bail, no se puede apreciar un cambio significativo de los parámetros de celda en función del tiempo o la atmósfera de sinterización. No obstante, se observa un ligero aumento de la densidad relativa de las cerámicas sinterizadas durante 16 h, así como un ligero aumento de la tetragonalidad.

Tal y como se ha corroborado recientemente en el caso del KNL-NTS, existe una correlación lineal entre la tetragonalidad y las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas [46, 139]. En este sentido, cabe esperar un aumento de las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas que presenten una mayor distorsión tetragonal.

5.2.2. Análisis microestructural (SEM)

Las micrografías SEM de las cerámicas de KNL-NTS presentan la típica morfología de los sistemas basados en KNN. Se aprecian granos cuboidales con una distribución de tipo bimodal, Figura 5.2 (a-f). Tal y como se puede observar, todas las cerámicas presentan una microestructura densa, sin la presencia destacable de porosidad ni intergranular ni intragranular.

Se analizó, mediante el método de la intersección de Fullman, la distribución del tamaño de grano para todas las cerámicas preparadas, Figura 5.2 (g). En todos los casos se utilizaron un mínimo de 300 granos para establecer el tamaño de grano medio.

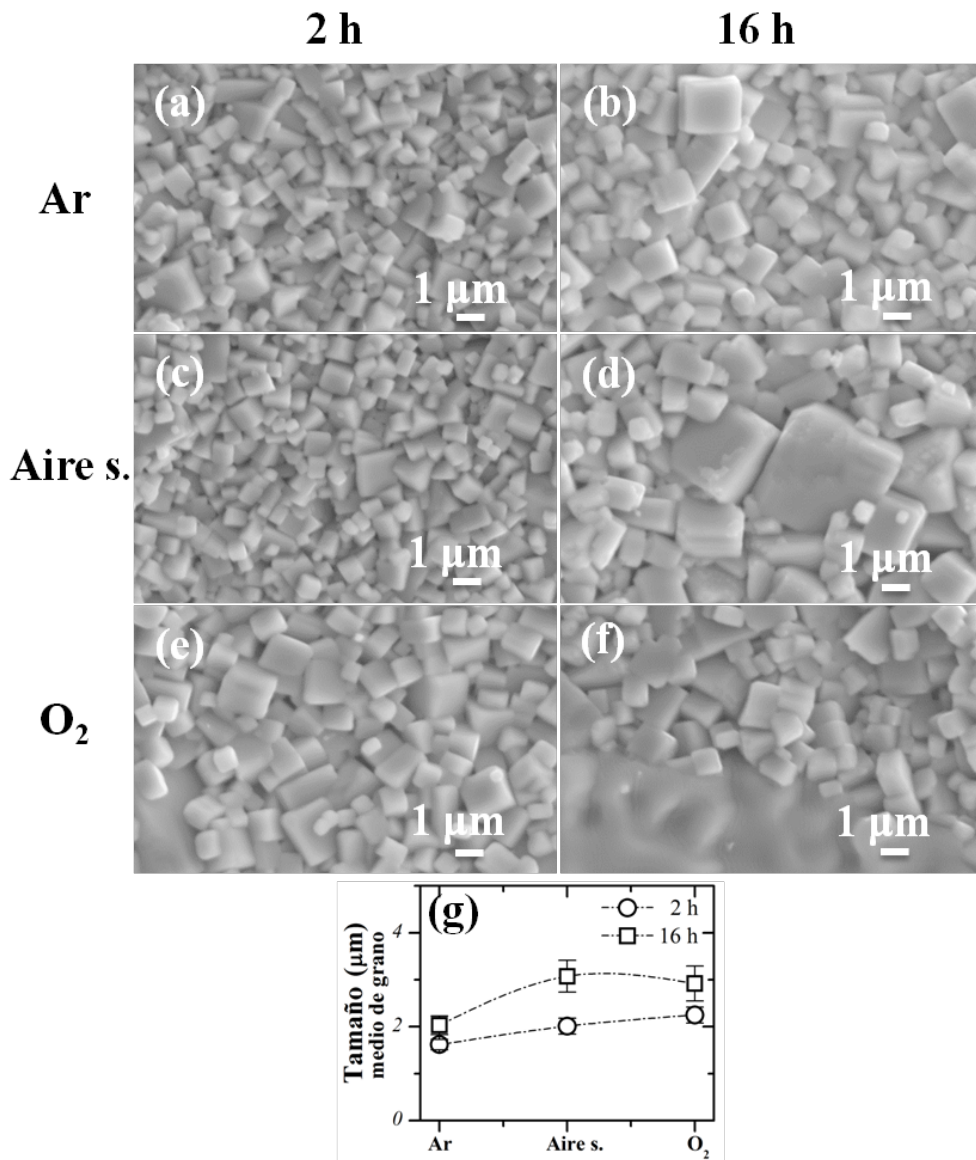


Figura 5.2.: Micrografías de los materiales cerámicos basados en KNL-NTS sinterizados a distintos tiempos y atmósferas: (a) 2 h bajo Ar, (b) 16 h bajo Ar, (c) 2 h bajo aire sintético, (d) 16 h bajo aire sintético, (e) 2 h bajo O₂ y (f) 16 h bajo O₂. (g) Evolución del tamaño de grano medio en función del tiempo y la atmósfera de sinterización.

Tal y como cabría esperar, se aprecia un aumento del tamaño de grano al aumentar el tiempo de sinterización de 2 h a 16 h. Para el mismo tiempo de sinterización, se constata un aumento del tamaño de grano cuando las cerámicas son sinterizadas bajo atmósfera de O₂. Este hecho indica que la sinterización bajo atmósfera de O₂ promueve el crecimiento de grano.

Asimismo, se observa la formación de la fase secundaria *TTB* para las cerámicas sinterizadas bajo O_2 o aire sintético, hecho que está en concordancia con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. La fase secundaria se localiza principalmente encima y alrededor de algunos granos, tal y como se aprecia en la parte inferior de la Figura 5.2 (f), para la cerámica de KNL-NTS sinterizada durante 16 h bajo atmósfera de O_2 .

Si se analiza el diagrama de fases del sistema $Na_2O-K_2O-Nb_2O_5$ [140], el exceso de niobio forma una fase líquida a ~ 1060 °C que podría promover la densificación mediante la coalescencia de granos, mejorando la etapa de densificación, tal y como ha sido destacado por diversos autores [38, 56, 141]. En este sentido, se analizaron todas las muestras de KNL-NTS sinterizadas a distintos tiempos y atmósferas mediante espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS). En la Figura 5.3 se presenta, a modo de ejemplo, la micrografía de la cerámica de KNL-NTS sinterizada durante 16 h bajo atmósfera de O_2 , donde se puede apreciar la presencia de la fase secundaria *TTB*.

El análisis del espectro EDS revela que el porcentaje atómico de los elementos varía en función de las distintas zonas observadas en la Figura 5.3. En la Tabla 5.2 se presenta el porcentaje atómico de las composiciones analizadas mediante EDS, así como de la composición nominal del KNL-NTS y de la fase secundaria. Los resultados evidencian diferencias composicionales entre ambas regiones seleccionadas.

Mientras que la región A presenta una relación Na/K de $\sim 1,26$, valor cercano a la relación esperada para el KNL-NTS; la región marcada como B en la Figura 5.3 presenta una relación de Na/K de $\sim 0,22$, muy parecido al valor esperado para la fase *TTB* propuesta por Wang *et al.* [39] para este tipo de sistemas.

Tal y como se ha podido observar anteriormente, la fase secundaria se encuentra embebida entre granos y encima de ellos. La morfología de la fase secundaria indica la formación de una fase líquida previa a su cristalización. La formación de esta fase líquida contribuye a la sinterización acelerando la redistribución de las partículas y promoviendo la movilidad atómica [142]. Por lo tanto, el mayor crecimiento de grano observado en las muestras que presentan mayor proporción de fase secundaria podría venir determinado por la formación de dicha fase líquida.

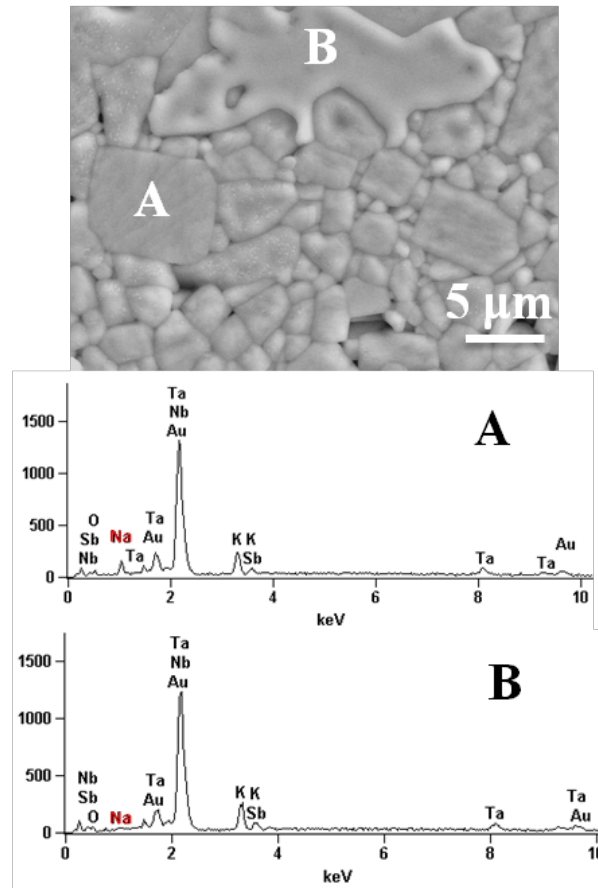


Figura 5.3.: Micrografía de la cerámica KNL-NTS sinterizada durante 16 h bajo atmósfera de O₂, con la presencia de la fase secundaria TTB marcada como B. Se presentan también los espectros EDS de cada uno de los puntos señalados en la micrografía.

Tabla 5.2.: Composición de los puntos mostrados en la Figura 5.3 derivada del análisis EDS, de la composición nominal de KNL-NTS y la fase secundaria.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	61,33	9,43	7,48	-	17,93	2,19	0,68	1,26
B	65,54	1,86	8,45	-	20,75	2,35	1,06	0,22
KNL-NTS	60	10,4	8,8	0,8	17,2	2	0,8	1,18
TTB [39]	63,97	2,81	9,98	-	19,99	2,32	0,92	0,28

La presencia de una fase líquida facilita y acelera el crecimiento de grano, promoviendo la formación de granos anormalmente grandes y una morfología de tipo bimodal, tal y como se puede ver con detalle en la Figura 5.3. La formación de la fase secundaria TTB es, por lo tanto, favorable en procesos de sinterización largos (16 h) y bajo atmósferas ricas en O₂. Por el contrario, en las muestras sinterizadas

durante tiempos cortos (2 h) y bajo atmósfera inerte (Ar) la formación de la fase secundaria es inhibida y, por lo tanto, las muestras presentan una microestructura más homogénea.

5.2.3. Propiedades dieléctricas

La permitividad relativa y las pérdidas dieléctricas (10 kHz) en función de la temperatura para las cerámicas de KNL-NTS sinterizadas a distintos tiempos y atmósferas se presentan en la Figura 5.4 (a). Todas las cerámicas presentan prácticamente el mismo comportamiento. Es decir, a temperatura ambiente se aprecia una anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ortorrómbica-tetragonal, mientras que a alta temperatura (~ 300 °C) se observa una segunda anomalía dieléctrica asociada a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica (tetragonal-cúbica).

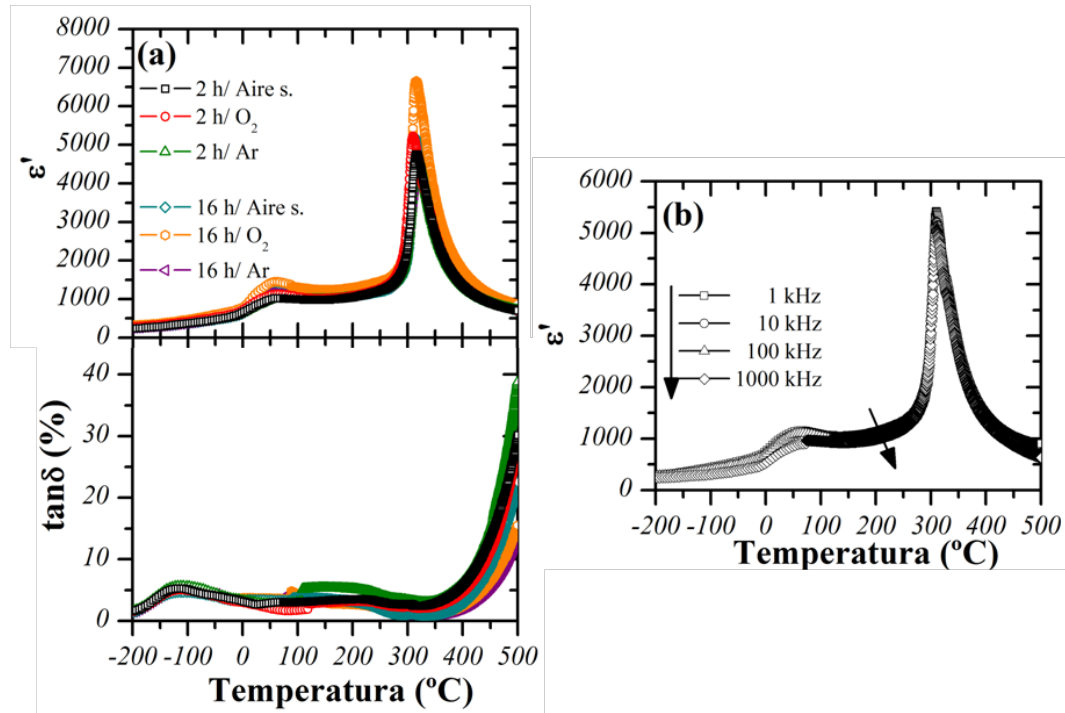


Figura 5.4.: (a) Dependencia de la permitividad relativa (ϵ') y de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura, para las cerámicas de KNL-NTS sinterizadas a distintos tiempos y atmósferas. (b) Dependencia de la permitividad (ϵ') con la temperatura a distintas frecuencias para la cerámica de KNL-NTS sinterizada durante 2 h bajo atmósfera de O_2 .

En la Figura 5.4 (b) se muestra la variación de la permitividad para la cerámica de KNL-NTS sinterizada durante 2 h bajo atmósfera de O_2 en función de la temperatura

a distintas frecuencias (1 kHz - 1 MHz). Se puede ver claramente como la transición de fase es independiente de la frecuencia. El ligero ensanchamiento del máximo de permitividad, respecto al KNN puro, correspondiente a la transición ferroeléctrica-paraeléctrica denota el comportamiento típico de una transición de fase difusa. Este efecto podría estar provocado por una inhomogeneidad composicional, debido al gran número de cationes tanto en la posición A como B de las cerámicas preparadas [134]. Se ha observado el mismo comportamiento para todas las cerámicas sinterizadas bajo distintos tiempos y atmósferas.

Se analizó la difusividad, γ , de las cerámicas preparadas utilizando la ley de Curie-Weiss modificada, $1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m = C^{-1}(T - T_m)^\gamma$ [115]. Se obtuvieron valores de difusividad muy similares para todas las cerámicas, $1,25 \leq \gamma \leq 1,31$, valores algo superiores a los observados para el caso del KNN puro ($\gamma = 1,18$).

Las propiedades dieléctricas, en función de la frecuencia, a temperatura ambiente para las cerámicas basadas en KNL-NTS sinterizadas a distintos tiempos y atmósferas se presentan en la Figura 5.5 (a) y (b). Para todas las cerámicas se observa un comportamiento prácticamente independiente de la permitividad en función de la frecuencia, mientras que al analizar la variación de las pérdidas dieléctricas, se constata una dispersión en función de la frecuencia para las cerámicas sinterizadas a largos tiempos (16 h).

En la Figura 5.5 (c) se muestran los valores de permitividad obtenidos a 100 kHz, donde se observa un ligero aumento de la permitividad al aumentar el tiempo de sinterización. Este hecho puede atribuirse al mayor tamaño de grano observado en las cerámicas sinterizadas durante 16 h en comparación con las cerámicas sinterizadas durante 2 h. Asimismo, los valores de permitividad mayores se obtienen cuando las cerámicas son sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno [138].

Durante la sinterización bajo atmósfera de oxígeno, la formación de vacantes de oxígeno está muy limitada, inhibiéndose la creación de defectos complejos que fijan las paredes de dominio, resultando, por lo tanto, en un aumento de la permitividad relativa.

La variación de las pérdidas dieléctricas en función del tratamiento térmico de sinterización obtenido a 100 kHz, muestra un aumento significativo de las pérdidas dieléctricas al aumentar el tiempo de sinterización, probablemente debido a la formación de la fase secundaria *TTB* Figura 5.5 (d).

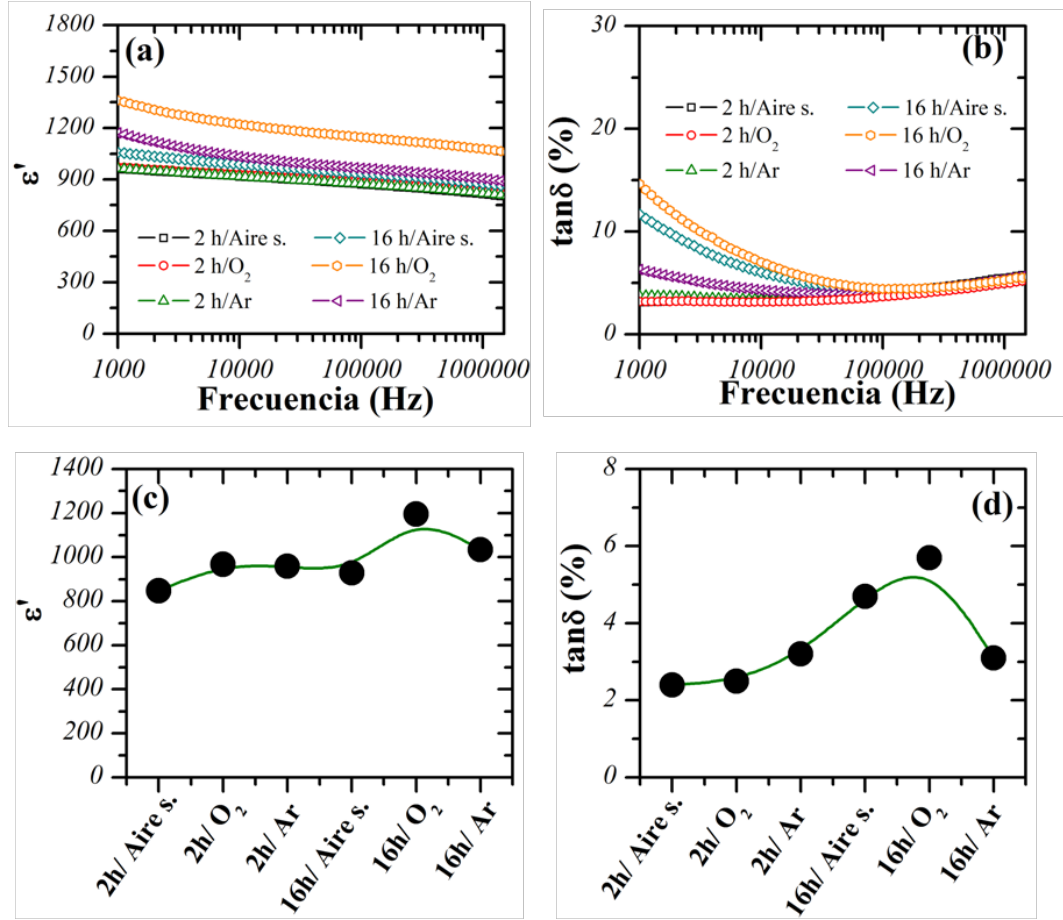


Figura 5.5.: Permitividad relativa (a) y pérdidas dieléctricas (b) en función de la frecuencia para las cerámicas de KNL-NTS sinterizadas a distintos tiempos y atmósferas. Evolución de la permitividad relativa (c) y las pérdidas dieléctricas (d) a 100 kHz en función del tratamiento térmico de sinterización realizado.

Cuando se aplica campo eléctrico alterno elevado a un material piezoeléctrico, su permitividad, así como su coeficiente piezoeléctrico aumentan. Este comportamiento no lineal se ha descrito de una manera satisfactoria con el modelo de Rayleigh, tanto para las cerámicas basadas en el KNL-NTS [134], como para cerámicas basadas en BaTiO₃ o Pb(Zr,Ti)O₃ [143]. Así, la respuesta dieléctrica y piezoeléctrica de estos sistemas viene determinada por el movimiento irreversible de las paredes de dominio ferroeléctricas.

En la Figura 5.6 se presenta el incremento de la parte real $\Delta\epsilon' = \epsilon'(E_0) - \epsilon'(0)$ (a), e imaginaria, $\Delta\epsilon'' = \epsilon''(E_0) - \epsilon''(0)$ (b) de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico E_0 , a 1 kHz y a temperatura ambiente. Los valores de $\epsilon'(0)$ y $\epsilon''(0)$ representan la permitividad compleja a bajo campo eléctrico aplicado.

Los resultados muestran una dependencia lineal con el campo eléctrico aplicado, tanto para $\Delta\epsilon'$ como para $\Delta\epsilon''$, hecho que corresponde a un comportamiento de tipo Rayleigh.

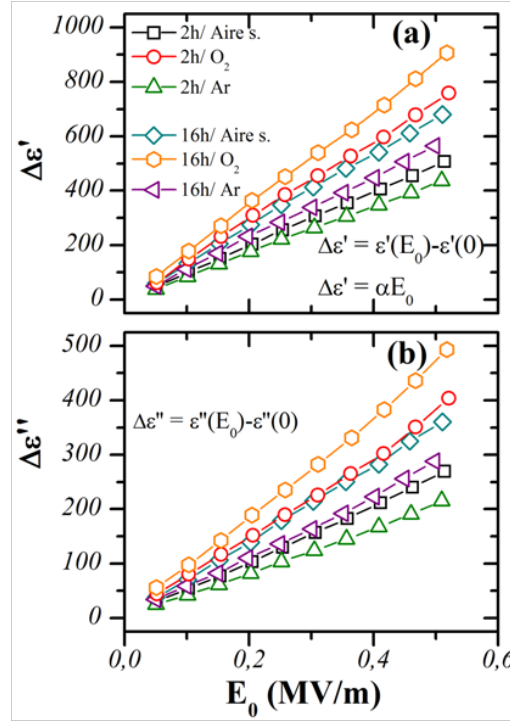


Figura 5.6.: Incremento de la parte real (a) e imaginaria (b) de la permitividad relativa en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado, medidos a 1 kHz y a temperatura ambiente.

No obstante, el menor incremento observado se obtiene para las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de Ar durante 2 h; mientras que las cerámicas preparadas bajo atmósfera de O₂ durante 16h, presentan un comportamiento no lineal más acusado. Por lo tanto, los resultados muestran como las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno, exhiben una mayor inestabilidad en sus propiedades que las muestras sinterizadas bajo argón. Este hecho denota que las paredes de dominio restan ancladas por los defectos complejos que se generan en presencia de las vacantes aniónicas. Éstas vacantes aniónicas se forman durante la sinterización bajo atmósfera libre de oxígeno. Esto contrasta con las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno, donde la formación de vacantes aniónicas se ve inhibida.

Se aprecia, también, como las cerámicas sinterizadas bajo aire sintético, presentan una respuesta no lineal mayor que las cerámicas sinterizadas bajo argón, pero inferior que las cerámicas sinterizadas bajo oxígeno, corroborando la hipótesis anterior.

5.2.4. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

La Figura 5.7 muestra los ciclos de histéresis de los materiales cerámicos de KNL-NTS sinterizados a distintas atmósferas durante 2 h (a) y 16 h (b) medidos a temperatura ambiente y 1 Hz. En todos los casos se obtienen los típicos ciclos de histéresis propios de un material ferroeléctrico blando.

Los resultados muestran unos valores de polarización remanente, P_r , y campo coercitivo, E_c , muy similares en todos los casos, no existiendo variaciones significativas en función del tiempo de sinterización ni la atmósfera de sinterización empleados.

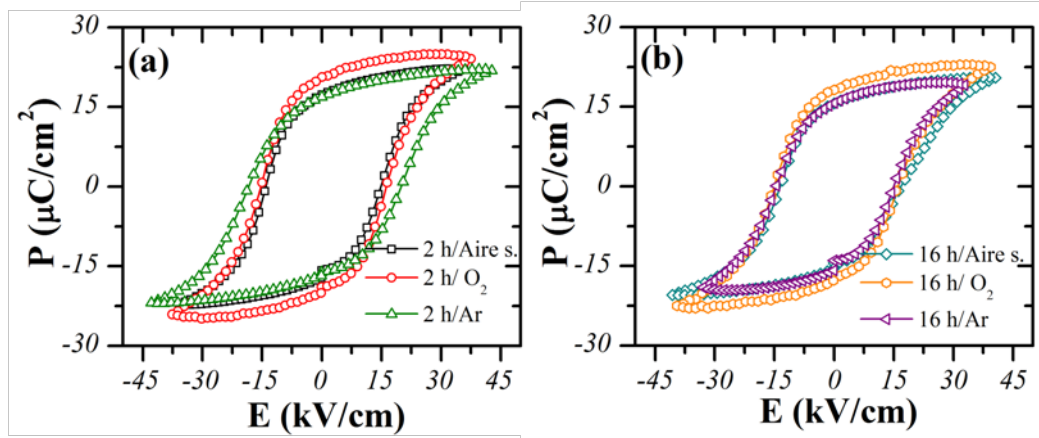


Figura 5.7.: Ciclos de histéresis de las muestras KNL-NTS sinterizadas durante 2 h (a) y 16 h (b) a distintas atmósferas.

Finalmente, se analizó también el comportamiento piezoeléctrico, d_{33} (pC/N), en función de los tiempos y atmósferas de sinterización, donde se encontró una estrecha relación con la respuesta no lineal de las cerámicas preparadas.

Así, en la Figura 5.8 (a) se representa la relación entre $\varepsilon'(E_0)/\varepsilon'(0)$, que indica el incremento relativo de una propiedad específica, en este caso, la permitividad relativa. En este sentido, tal y como se pudo observar en la Figura 5.6, los valores menores de dicho cociente se obtienen para las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de argón, mientras que los de mayor valor se obtienen para las cerámicas sinterizadas bajo O_2 .

Con la finalidad de poder relacionar el comportamiento no lineal de las cerámicas con su comportamiento piezoeléctrico, se analizó el coeficiente de Rayleigh, α , extraído a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al evaluar $\Delta\varepsilon'$ en función del campo aplicado E_0 , Figura 5.6 (a). Así, en la Figura 5.8 (b) se muestra la variación del coeficiente de Rayleigh y el coeficiente piezoeléctrico, d_{33} , en función del tiempo y

la atmósfera de sinterización. Tal y como se puede apreciar, la muestra sinterizada bajo atmósfera de Ar durante un periodo de tiempo corto, presenta una elevada estabilidad junto a un coeficiente piezoeléctrico elevado.

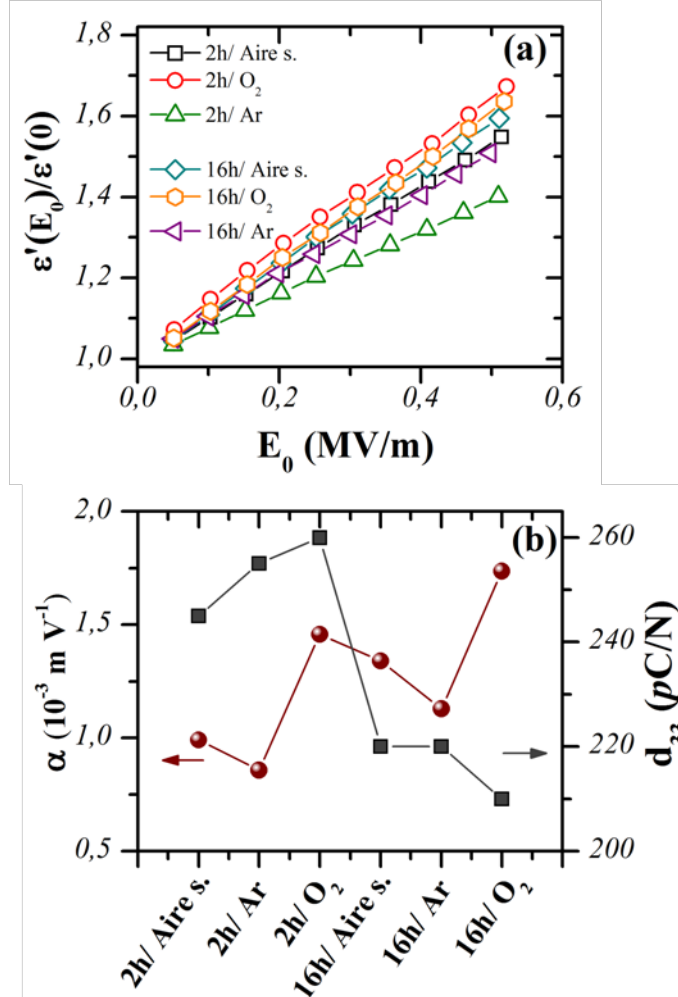


Figura 5.8.: (a) Incremento relativo de la parte real de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado, medido a 1 kHz y a temperatura ambiente para todas las cerámicas. (b) Variación de la constante de Rayleigh y el coeficiente piezoeléctrico d_{33} en función de las condiciones de sinterización.

Se obtuvo un coeficiente de Rayleigh, $\alpha = 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$; este valor es significativamente menor al obtenido por Ochoa *et al.* [134] para este mismo material sinterizado bajo aire ($\alpha = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$). Y es notablemente menor si se compara con los valores observados para materiales basados en $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ de tipo blando ($\alpha = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$ en el Pz27 de Ferropern S/A [144]).

Por otro lado, las cerámicas sinterizadas bajo atmósferas ricas en O_2 inhiben la formación de vacantes de oxígeno, facilitando así, el movimiento de las paredes de dominio, y por lo tanto, presentan una elevada no linealidad.

5.3. Resumen

En este capítulo se han detallado los efectos de la atmósfera y el tiempo de sinterización para las cerámicas con composición $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04})O_3$ preparadas mediante un método de procesamiento convencional. La atmósfera y el tiempo de sinterización juegan un papel importante en la obtención de cerámicas de KNL-NTS sin la presencia de fases secundarias. Así, se pudieron obtener cerámicas de KNL-NTS sin la presencia de la fase *TTB* utilizando Ar o O_2 como atmósfera de sinterización y tiempos de sinterización cortos, 2 h. En cambio al utilizar aire sintético o tiempos largos de sinterización, 16 h, se promueve la formación de la fase secundaria *TTB*.

Las cerámicas preparadas presentan una microestructura similar, granos cuboidales con una distribución bimodal. Todas las cerámicas presentan, aproximadamente, un tamaño de grano similar, aunque la sinterización bajo atmósferas ricas en oxígeno y/o tiempos de sinterización largos, favorecen el crecimiento de grano. De este modo se obtienen granos de mayor tamaño para las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno y durante tiempos de sinterización largos. El crecimiento de grano, así como la densidad relativa de las cerámicas se ven favorecidos por la formación de una fase líquida con composición muy próxima a la fase secundaria *TTB*.

El análisis del comportamiento dieléctrico de las cerámicas preparadas denota una clara relación entre la atmósfera utilizada durante la sinterización y la obtención de propiedades dieléctricas elevadas. Así, las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de O_2 presentan unos valores de permitividad relativa a temperatura ambiente elevados, mientras que las cerámicas sinterizadas bajo aire sintético o argón muestran valores de permitividad menores. Este hecho está relacionado con la baja presencia de vacantes de oxígeno cuando las cerámicas son sinterizadas bajo atmósfera de O_2 , y por lo tanto, se inhibe la formación de defectos complejos, favoreciéndose la movilidad de las paredes de dominio.

Debe destacarse que las cerámicas sinterizadas durante períodos de tiempo cortos, 2 h, presentan una mayor estabilidad a temperatura ambiente en función de la frecuencia. Mientras que las cerámicas sinterizadas durante 16 h, muestran una notable dispersión de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia. Este hecho puede deberse a la presencia de la fase secundaria *TTB* en las cerámicas sinterizadas durante tiempos largos.

El análisis del comportamiento no lineal de las cerámicas preparadas pone de mani-

fiesto una elevada respuesta no lineal para las cerámicas sinterizadas bajo atmósfera de oxígeno, debido a la baja concentración de defectos complejos que facilitan el libre movimiento de las paredes de dominio. En cambio, las cerámicas que presentan vacantes de oxígeno, muestran una respuesta no lineal mucho menor, siendo incluso, menor que las observadas para cerámicas comerciales. Además, el comportamiento piezoeléctrico de las cerámicas está íntimamente relacionado con la atmósfera de sinterización y la formación de defectos complejos. De este modo, las cerámicas sinterizadas bajo Ar y durante cortos tiempos de sinterización presentan una elevada respuesta piezoeléctrica ligada a una respuesta no lineal baja.

Finalmente, debe destacarse el importante papel de las condiciones de sinterización, no sólo el tiempo, sino, también la atmósfera. La sinterización durante períodos cortos y el empleo de atmósferas inertes, inhiben la formación de fases secundarias que deterioran las propiedades piezoeléctricas e incrementan las pérdidas dieléctricas del material. Además, reducen la respuesta no lineal de las cerámicas, aumentando la estabilidad de los materiales piezoeléctricos basados en KNN.

6. Preparación y caracterización de capas delgadas basadas en el KNN

6.1. Introducción

Algunas de las principales aplicaciones de los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos recaen en sistemas microelectromecánicos impulsados por la miniaturización de los dispositivos electrónicos así como en aplicaciones como sensores o actuadores a escala micrométrica [145]. En este sentido, es necesario desarrollar métodos de preparación de capas delgadas libres de plomo que permitan sustituir y mejorar las excelentes propiedades piezoeléctricas de los sistemas basados en el titanato circonato de plomo o PZT.

Recientemente, se han desarrollado capas delgadas basadas en el $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$, KNN, mediante métodos físicos de deposición, como *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, o *magnetron sputtering* obteniéndose capas delgadas altamente texturadas y con notables propiedades eléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas [61, 146–148]. No obstante, el uso de estas técnicas de deposición no es, a día de hoy, viable para la obtención de grandes áreas o longitudes elevadas de capas delgadas.

La preparación de capas delgadas mediante la técnica de deposición química de una solución, CSD [73], es quizás una de las técnicas que ofrece una mayor proyección industrial y, por este motivo, ha sido ampliamente utilizada en la preparación de capas delgadas de materiales basados en el titanato circonato de plomo [80, 149]. Además, la preparación de capas delgadas por esta técnica permite controlar de una manera eficaz la homogeneidad de la capa delgada, tener un control preciso de la composición química, así como disminuir las temperaturas de síntesis y reducir los costes de equipamiento y fabricación [2, 65, 73].

La preparación de capas delgadas de materiales basados en el KNN, no está exenta de dificultades. Por ejemplo, la elevada volatilidad de los elementos alcalinos puede dar lugar a un empeoramiento de las propiedades eléctricas y ferroeléctricas de

las capas delgadas de KNN. Aunque varios autores han propuesto la adición de excesos de elementos alcalinos durante la preparación de las capas, existen todavía discrepancias acerca de la cantidad de exceso de elementos alcalinos a añadir [75,150].

El control de la orientación cristalina de las capas delgadas asociado con la dirección de polarización eléctrica son aspectos imprescindibles para obtener propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas excelentes. No obstante, la obtención de capas delgadas, basadas en el niobioato de sodio y potasio, altamente orientadas es todavía un objetivo difícil de lograr [77,80,151,152]. Incluso con la utilización de sustratos monocristalinos como el SrTiO_3 , donde el parámetro de celda es muy similar a los parámetros de celda del KNN, se obtienen capas policristalinas [153]. Además, la introducción de dopantes de tipo dador como el La en la posición A de la perovskita no ha sido descrita todavía en la bibliografía, a pesar que se han obtenido buenos resultados en las cerámicas de KNN [53,54].

En este capítulo se describe la optimización de los parámetros de síntesis y preparación de las capas delgadas de $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ y $(\text{K,Na,L})\text{NbO}_3$ altamente orientadas. Se analizan los aspectos más importantes de la preparación de las soluciones precursoras, su deposición y posterior caracterización tanto estructural como microestructural, eléctrica y dieléctrica.

6.2. Síntesis y caracterización de la solución precursora

6.2.1. Optimización de los parámetros de síntesis

Las soluciones de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ (KNN) y $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$ (KNN-La) se prepararon a partir de los etóxidos de Na, K y pentaetóxido de Nb, así como, el acetato de La. Se utilizó como disolvente el 2-metoxietanol (2-MOE), y acetilacetona como agente quelante. En la Tabla 6.1 se presentan algunas características de los reactivos utilizados para preparar ambas soluciones.

Tabla 6.1.: *Reactivos empleados en la preparación de las soluciones precursoras de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$.*

	Referencia comercial	Pureza (%)	PM (g/mol)	Peligrosidad	Aspecto
Etóxido de sodio	SIGMA ALDRICH 156248	95	68,05	H251-H314 R11-R14	Polvo, beige
Etóxido de potasio	SIGMA ALDRICH 333379	95	84,16	H251-H314 R11-R14	Polvo, beige
Pentaetóxido de niobio	SIGMA ALDRICH 339202	99,95	318,21	H226-H314	Líquido, incoloro
Acetato de lantano	SIGMA ALDRICH 306339	99,9	316,04	-	Polvo, blanco
2-metoxietanol	SIGMA ALDRICH 284467	99,8	76,09	H226-H302 R60 R20/21/22	Líquido, incoloro
Acetilacetona	SIGMA ALDRICH P7754	≥ 99	100,12	H226-H302 R20/21/22	Líquido, incoloro

Los etóxidos de elementos alcalinos y el pentaetóxido de niobio reaccionan violentamente con la humedad ambiental. Por este motivo, las soluciones precursoras de etóxido de sodio, potasio y pentaetóxido de niobio se prepararon en una caja de guantes (< 1 ppm O_2 y < 1 ppm H_2O) y todo el proceso de síntesis se llevó a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno seco.

Los reactivos se pesaron según la relación estequiométrica deseada y se disolvieron, por separado, en la mínima cantidad de 2-MOE. En primer lugar, se mezclaron las soluciones de etóxido de sodio, potasio y acetato de lantano. Acto seguido se añadió el agente quelante, acetilacetona, con una relación estequiométrica 1:1 con respecto al pentaetóxido de niobio y la solución se llevó a reflujo durante 1 h a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

A la solución resultante se añadió la solución de pentaóxido de niobio, la cual debe permanecer bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante, y se llevó a reflujo, nuevamente, durante 1 h a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Al cabo de unos minutos, la solución ligeramente amarillenta cambia de color hasta alcanzar una tonalidad cobriza. Pasado este tiempo, la solución es estable al aire y puede almacenarse durante períodos largos de tiempo, aunque es aconsejable almacenarla bajo atmósfera de nitrógeno y a bajas temperaturas para aumentar su estabilidad.

El agente quelante, la acetilacetona, juega un papel importante en la estabilidad de la solución, ya que tal y como se puede observar en la Figura 6.1 (a), la solución preparada sin la adición del agente quelante presenta una ligera turbidez, mientras que la solución preparada añadiendo agente quelante es totalmente transparente. Probablemente, la acetilacetona, ayuda a estabilizar la solución evitando las posibles reacciones entre los alcóxidos y moléculas de agua y/o CO₂ del ambiente. Además, ésta podría coordinarse de una manera bidentada y actuar como ligando puente, enlazando los centros metálicos para formar oligómeros.

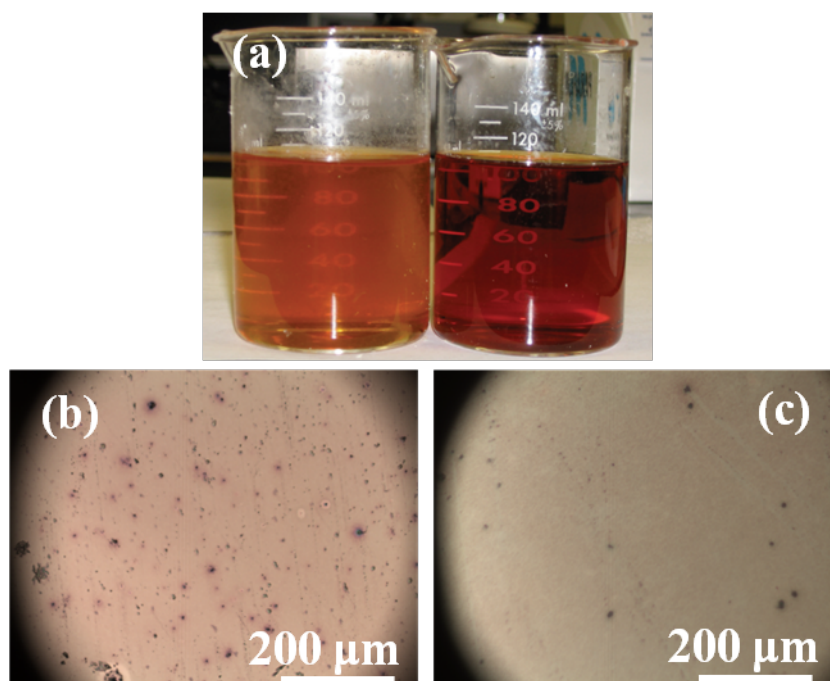


Figura 6.1.: (a) Imagen comparativa de las soluciones preparadas sin agente quelante (izquierda) y con agente quelante (derecha). Micrografías de microscopía óptica de las capas delgadas de KNN depositadas sobre STO(100), preparadas utilizando una solución sin agente quelante (b) y con agente quelante (c).

Tal y como se puede observar en la Figura 6.1 (b) y (c), al preparar capas delgadas de KNN mediante una u otra solución, se pueden apreciar grandes diferencias. Por una lado, las capas preparadas a partir de la solución sin la adición de acetilacetona, presentan un gran número de heterogeneidades y grietas en su superficie, Figura 6.1 (b). Mientras que, por otro lado, las capas preparadas con la solución donde se ha añadido el agente quelante, el número de heterogeneidades y grietas se reduce drásticamente, Figura 6.1 (c).

La utilización de agentes quelantes como la acetilacetona favorece la formación de precursores que presentan una mayor estabilidad frente la hidrólisis y, por lo tanto, se obtienen soluciones fáciles de manipular sin la necesidad de utilizar atmósfera de nitrógeno. Además, normalmente, a diferencia de los procesos donde no se emplean agentes quelantes, los procesos de reflujo y destilación no son imprescindibles [2]. En este caso, se logró disminuir los tiempos de reflujo al añadir el agente quelante.

Una vez preparada la solución precursora, con la finalidad de obtener una solución con una viscosidad adecuada para preparar capas delgadas mediante el método de *spin-coating* [73], se ajustó la concentración de la solución precursora hasta $\sim 0,3M$, mediante la evaporación del disolvente, obteniéndose un gel. En la Figura 6.2 se presenta un esquema de la preparación de la solución precursora apta para la obtención de capas delgadas mediante *spin-coating*.

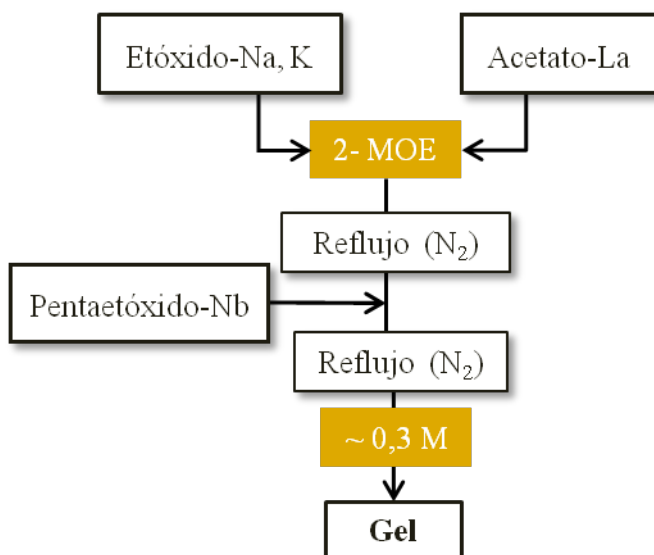


Figura 6.2.: Esquema de la preparación de la solución precursora de KNN o KNN-La.

6.2.1.1. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG-ATD)

Una vez preparadas las soluciones precursoras, éstas se llevaron a sequedad realizando un tratamiento térmico a 150 °C, obteniéndose un sólido de color cobrizo. Con la finalidad de determinar las temperaturas óptimas de pirólisis y calcinación, los polvos obtenidos se analizaron mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, ATG-ATD. A modo de ejemplo, en la Figura 6.3 se presentan las curvas de ATG-ATD de los polvos obtenidos a partir de la solución precursora de KNN.

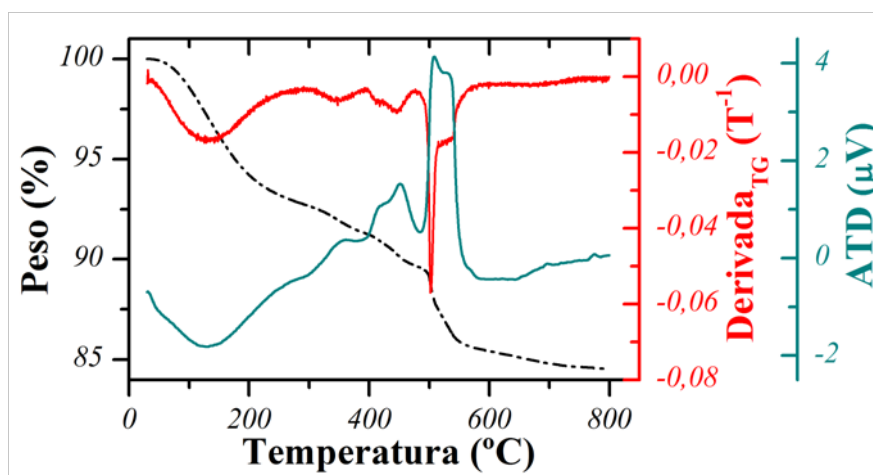


Figura 6.3.: Curvas de ATG-ATD de los polvos obtenidos a partir de la solución precursora de KNN.

Los resultados muestran una pérdida de masa global de $\sim 15\%$ dentro del intervalo de temperaturas estudiado, 25 - 800 °C. En primer lugar, se observa una importante pérdida de masa, $\sim 5\%$, entre 25 - 190 °C, junto con un pico endotérmico. Este hecho, puede ser debido a la pérdida de H_2O , aunque no puede descartarse una ligera pérdida de CO_2 , tal y como sugieren Chowdhury *et al.* [154]. No obstante, las pérdidas de masa globales observadas por Chowdhury *et al.*, son un $\sim 6\%$ superior. La principal diferencia observada entre las soluciones precursoras preparadas en este trabajo y el exhaustivo estudio realizado por Chowdhury *et al.*, recae en la no utilización de acetilacetona como agente quelante. La acetilacetona, tal y como se ha comentado anteriormente, podría jugar un papel importante en la estabilización de la solución precursora evitando la reacción con la humedad y el CO_2 ambiental.

Entre 400 - 570 °C se observa, nuevamente, una pérdida de masa brusca, correspondientes a dos picos exotérmicos anchos. Estos picos exotérmicos podrían ser debidos a las reacciones de descomposición de los carbonatos y a fenómenos de cristalización.

A partir de ~ 600 °C, la pérdida de masa es $\sim 2\%$, esta pérdida de masa podría estar relacionada con ligeras pérdidas de sodio y potasio, o con pérdidas de CO_2 residuales [154].

A partir de los resultados obtenidos mediante ATG-ATD, de los diversos ensayos preliminares realizados y los resultados reportados por distintos autores [77,155], se tomaron como temperatura de pirólisis, 350 °C, y como temperatura de calcinación, 600 °C.

6.2.1.2. Análisis estructural y microestructural (DRX y SEM)

Con la finalidad de caracterizar las cerámicas de KNN y KNN-La obtenidos a partir de la síntesis por sol-gel, se secó el gel obtenido y se realizaron tratamientos térmicos de calcinación y sinterización, a 600 °C y 1125 °C, respectivamente.

Las cerámicas preparadas mediante síntesis por sol-gel se caracterizaron mediante difracción de rayos X, obteniéndose una única fase tanto para el KNN como el KNN dopado con La. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.4.

En ambos casos los diagramas de difracción se pudieron ajustar a una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Amm2$. Las cerámicas muestran una elevada densidad, $\rho > 97\%$, calculadas mediante el método de Arquímedes, tanto para el KNN puro como para el KNN-La, sin la necesidad de realizar tratamientos de molienda.

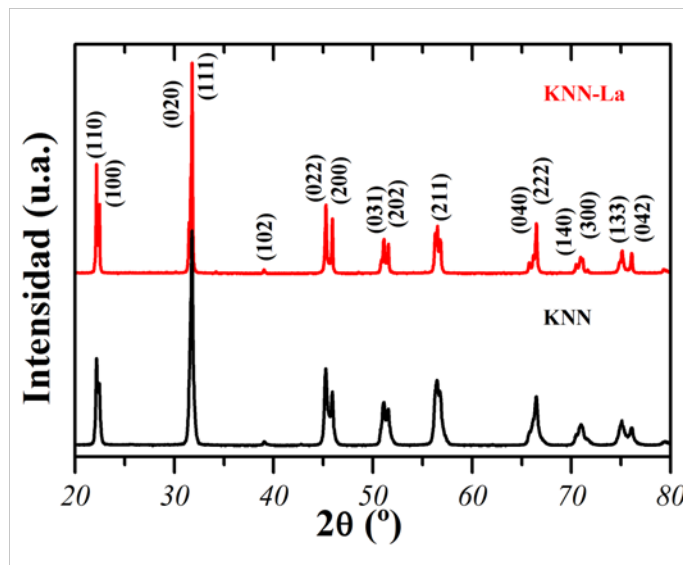


Figura 6.4.: Diagramas de DRX de las cerámicas de KNN y KNN-La obtenidas mediante sol-gel.

Se analizó, también, la microestructura de las cerámicas obtenidas mediante sol-gel. En la Figura 6.5 se muestran las micrografías de las cerámicas obtenidas para el KNN (a) y KNN dopado con La (b). En ambos casos se observan los típicos granos cuboidales con una distribución bimodal de las cerámicas basadas en KNN. Asimismo, se aprecia el mismo comportamiento observado para el caso de las cerámicas obtenidas mediante el método cerámico; una ligera disminución del tamaño de grano medio al dopar con lantano.

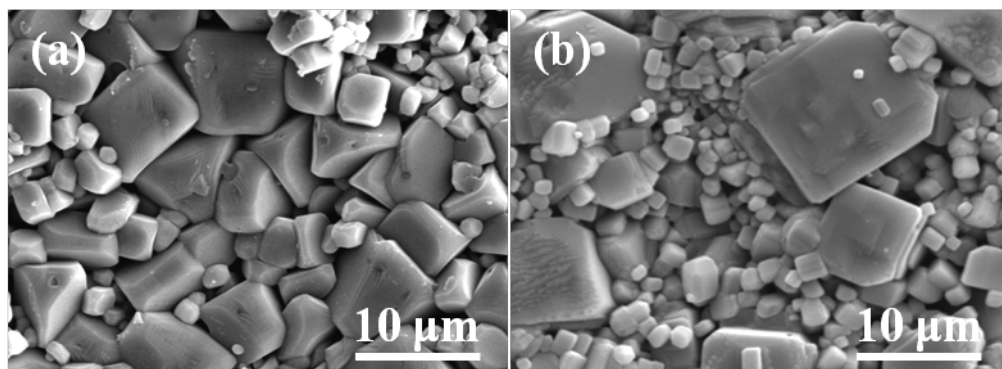


Figura 6.5.: Micrografías de los materiales cerámicos sintetizados mediante sol-gel basados en KNN sin dopar (a), y dopados con La (b).

6.3. Preparación y caracterización de capas delgadas

Una vez determinadas las condiciones de síntesis de las soluciones precursoras de KNN y KNN-La, se establecieron las condiciones de deposición de las soluciones precursoras sobre los sustratos de STO(100). En la Figura 6.6 se presenta un esquema sobre las condiciones de deposición de las soluciones precursoras de KNN y KNN-La mediante *spin-coating*.

El gel o solución precursora se deposita sobre un sustrato de STO(100). Debe destacarse que los sustratos se limpiaron mediante ultrasonidos con acetona y posteriormente con 2-MOE, para evitar la presencia de impurezas. Con la finalidad de obtener unas capas delgadas homogéneas y sin la presencia de poros o grietas, fue necesario establecer y optimizar las condiciones de depósito, como el volumen de la solución precursora a depositar, la aceleración y velocidad de rotación y finalmente, el tiempo de rotación. Las condiciones de depósito optimizadas fueron, una velocidad de rotación de 3000 rpm y un tiempo de rotación de 30 s. Una vez depositado y centrifugado el gel, se realiza un tratamiento térmico a baja temperatura, 150 °C

durante 5 minutos, para eliminar el posible exceso de humedad. Seguidamente, se realizan los tratamientos térmicos de pirólisis, a 350 °C durante 5 minutos y calcinación, a 600 °C durante 3 minutos, optimizados mediante análisis termogravimétrico, Sección 6.2.1.1. Con la finalidad de obtener capas delgadas con un espesor de ~ 400 nm, se realizó este proceso un total de diez veces.

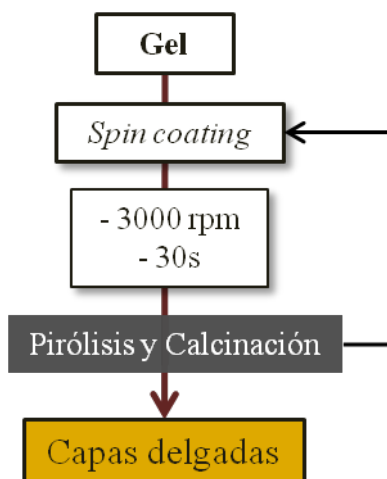


Figura 6.6.: Esquema sobre la preparación de capas delgadas a partir del gel de KNN o KNN-La.

6.3.1. Análisis estructural (DRX y Espectroscopia Raman)

El análisis estructural de las capas delgadas de KNN y KNN-La depositadas sobre STO(100) se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro de cuatro círculos. En la Figura 6.7 se presentan los diagramas de difracción de rayos X obtenidos tanto para el KNN (a) como para el KNN dopado con La (b). Los resultados se han representando con la intensidad en escala logarítmica, con la finalidad de observar con mayor detalle la presencia de fases secundarias u orientaciones distintas a la orientación preferente.

Dada la elevada volatilidad de los elementos alcalinos, fue necesario optimizar las condiciones de preparación de las soluciones precursoras, ya que al preparar las capas delgadas manteniendo la relación estequiométrica entre Na/K del 50/50, se obtuvieron capas delgadas con la presencia de una fase secundaria asociada a $K_4Nb_6O_{17}$ (PDF#76-0977). Este hecho ha sido observado, también, por distintos autores [75, 156].

Así, se prepararon las soluciones precursoras de KNN y KNN-La con un 10 % (60/60) y un 20 % (70/70) de exceso de Na y K. Los resultados obtenidos al añadir un exceso

de Na y K, muestran como las capas delgadas preparadas con un 20 % en exceso de Na y K, (70/70) presentan una única fase correspondiente a una estructura tipo perovskita.

Asumiendo una estructura pseudo-cúbica, el KNN sin dopar presenta un parámetro de celda $a = 3,99 \text{ \AA}$, valor muy similar al observado por Tanaka *et al.* [157], y ligeramente superior para el caso del KNN dopado con La, $a = 4,04 \text{ \AA}$. Los parámetros de celda de las capas delgadas obtenidas son ligeramente superiores al parámetro de celda del sustrato de STO, $a = 3,905 \text{ \AA}$ (PDF#35-0734), este hecho sugiere que las capas delgadas no presentan una distorsión de celda acusada.

Además, tal y como se puede apreciar en la Figura 6.7 (a) y (b), se obtienen capas delgadas altamente orientadas a lo largo de la dirección (100), en concordancia con la orientación de los sustratos de STO (100).

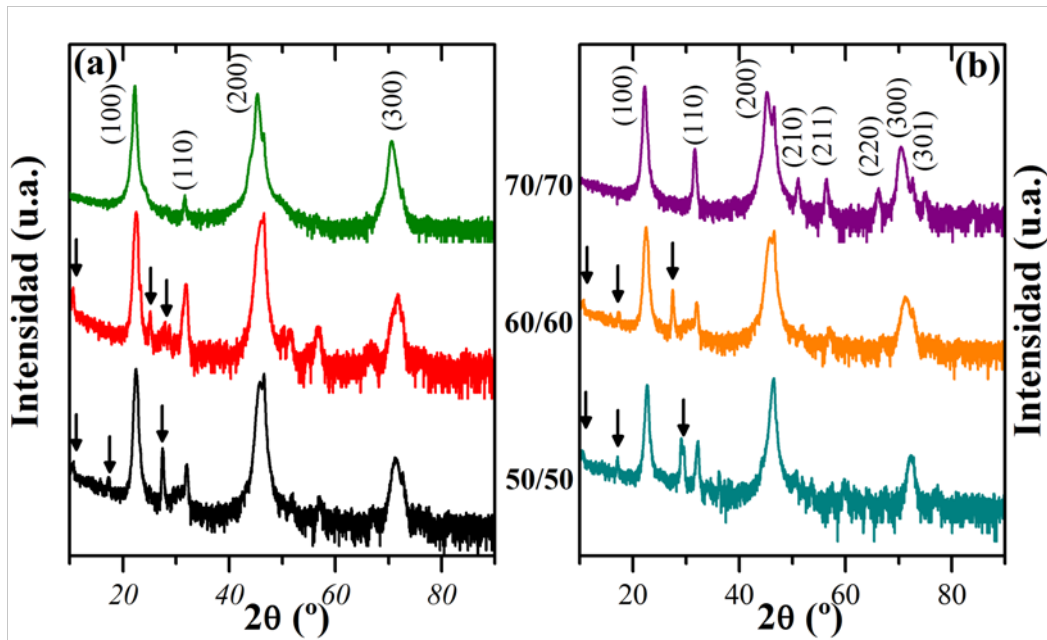


Figura 6.7.: Diagramas de DRX de las capas delgadas de KNN (a) y KNN-La. (b) depositadas sobre STO(100) con distinto exceso de Na/K. Las flechas denotan la presencia de la fase secundaria, $K_4Nb_6O_{17}$ (PDF#76-0977).

En el caso de las capas delgadas de KNN-La, Figura 6.7 (b), mediante un exceso de un 20 % (70/70) de Na y K, se observa una elevada orientación preferente a lo largo de la dirección (100), aunque se aprecian reflexiones correspondientes a otras orientaciones, con lo que las capas delgadas de KNN dopadas con La presentan cierta policristalinidad.

Con la finalidad de determinar la orientación, en el plano y fuera del plano, de la red cristalina de la capa de KNN sin dopar con respecto al sustrato, se realizaron los ensayos de difracción de rayos X φ - *scan* y ω - *scan*.

En la Figura 6.8 (a) se muestran los diagramas de difracción de rayos X al analizar el modo φ - *scan* de la capa delgada de KNN (70/70) y el sustrato (STO). Se utilizó la reflexión (222) situada a ángulo $2\theta = 84,3^\circ$ debido a su elevada intensidad y diferencia observada respecto al sustrato.

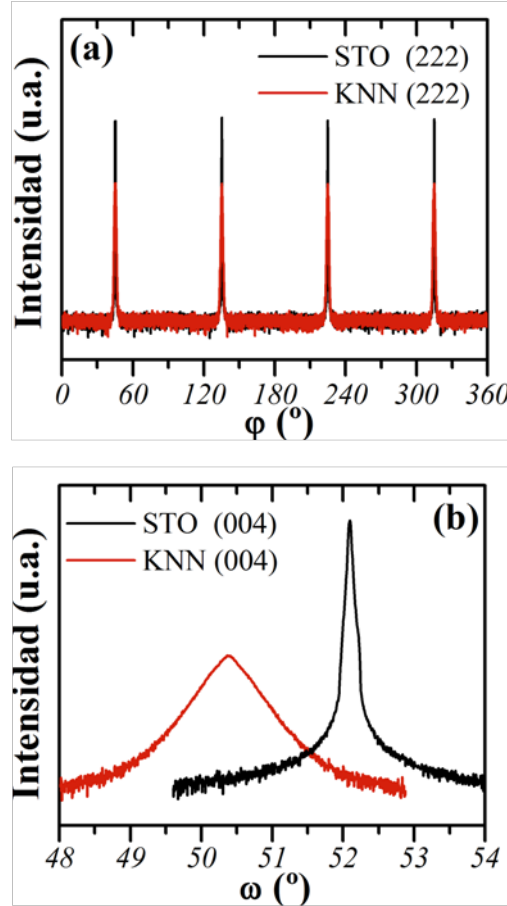


Figura 6.8.: Diagramas de DRX de las capas delgadas de KNN (70/70) empleando configuración φ - *scan* en el plano (222) (a) y ω - *scan* en el plano (004) (b).

Al analizar los diagramas de difracción de rayos X se observan cuatro máximos de difracción, correspondientes a la capa delgada de KNN, cada 90° , y estos coinciden exactamente con los máximos correspondientes al sustrato. Estos resultados confirman la existencia de una relación epitaxial entre la capa delgada de KNN y el sustrato de STO.

Para la evaluación de la dispersión fuera del plano, se analizaron las curvas *rocking* o $\omega - scan$, utilizando la reflexión (004) situada a ángulo $2\theta = 100,8^\circ$ debido a su mínimo solapamiento con la misma reflexión para el sustrato, Figura 6.8 (b).

La mosaicidad, o dispersión de orientación en el plano, así como la dispersión de orientación fuera del plano, se puede estimar a partir del cálculo de la anchura máxima a media altura (FWHM) de cada uno de los máximos de difracción. En la Tabla 6.2 se presentan los datos obtenidos al analizar los máximos de difracción correspondientes al análisis de $\varphi - scan$ y $\omega - scan$ para la capa delgada de KNN con respecto al sustrato de STO.

Tabla 6.2.: Comparación de los datos de mosaicidad en el plano y dispersión de orientación fuera del plano para la capa de KNN y el sustrato STO.

Material	$\varphi - scan$				$\omega - scan$
	Máximo 1	Máximo 2	Máximo 3	Máximo 4	
	FWHM ($^\circ$)				FWHM ($^\circ$)
STO	0,1804	0,1658	0,1781	0,1761	0,0375
KNN (70/70)	0,8121	0,8079	0,8211	0,82488	0,4728

La comparación entre los máximos obtenidos muestran un bajo grado de dispersión en el plano, entre la capa de KNN y el sustrato. Estos resultados, junto con la correspondencia de los máximos de la capa de KNN con el sustrato de STO, ponen de manifiesto que el crecimiento de las capas delgadas se produce (pseudo) cubo a cubo.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de la dispersión fuera del plano muestran una baja dispersión fuera del plano entre la capa y el sustrato. De este modo, la baja dispersión obtenida tanto en el plano, como fuera del plano denotan que se han obtenido capas delgadas de elevada calidad y con una texturización elevada.

Una vez establecidas las condiciones de síntesis y depósito de las capas sobre STO (100), se decidió analizar el grado de relajación o compresión que sufre la celda de la capa delgada en función del número de deposiciones. En la Figura 6.9 se presentan los diagramas de difracción de las capas de KNN en función de las deposiciones.

En todos los casos se obtuvo una única fase altamente orientada en la dirección (100), Figura 6.9 (a). Además, se puede apreciar que tras una sola deposición se obtiene la fase deseada altamente orientada y prácticamente sin la presencia de otras orientaciones distintas a la orientación (100).

Tal y como se muestra en la Figura 6.9 (b), el máximo de difracción correspondiente a la reflexión (300) no se desplaza a mayor ni menor ángulo en función del número de deposiciones realizadas, con lo que no se observan distorsiones apreciables en los parámetros de celda en función del incremento de deposiciones. Este hecho sugiere, probablemente, que con una sola deposición la capa es suficientemente gruesa como para obtenerse una capa delgada no tensionada. En cambio, se aprecia un aumento de la intensidad en el máximo de difracción al incrementar el número de deposiciones, hecho que estaría de acuerdo con el aumento del grosor de la capa.

En el caso de la capa de KNN-La con un 20 % en exceso de Na/K se obtuvieron los mismos resultados observados para la capa de KNN (70/70), aunque, aún a una sola deposición se aprecian orientaciones distintas a la orientación preferente (100).

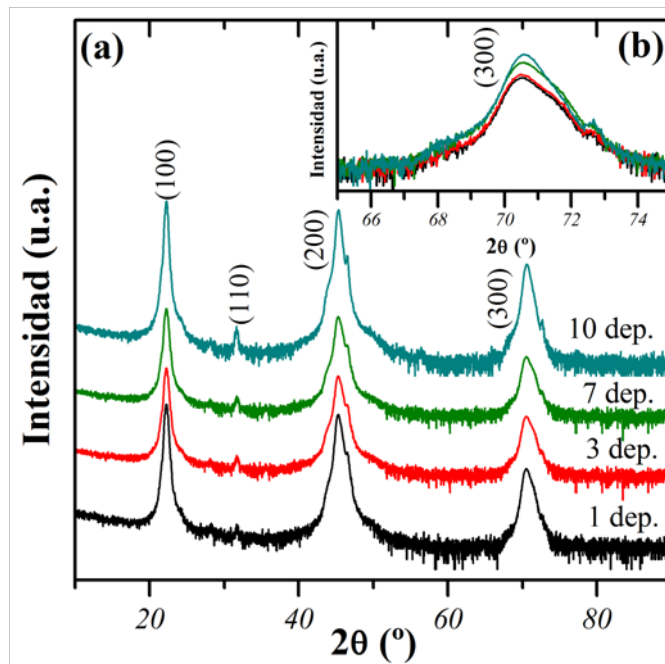


Figura 6.9.: Diagramas de DRX de las capas de KNN (70/70) en función del número de deposiciones (a). Ampliación de la región 2θ desde 65° hasta 75° (b).

Se analizaron también los espectros Raman de las capas delgadas de KNN y KNN-La. El sustrato utilizado, SrTiO_3 , presenta una estructura cúbica ($Pm3m$) y, por lo tanto, no debería presentar modos activos en Raman. No obstante, tal y como se observa en la Figura 6.10 (a), el sustrato de STO(100) presenta bandas activas de elevada intensidad de 200 a 500 cm^{-1} y de 600 a 800 cm^{-1} , aproximadamente. La presencia de bandas activas en Raman para el sustrato cúbico de STO puede

deberse a defectos estructurales que pueden romper la simetría local de la perovskita y provocar que los modos de vibración prohibidos por Raman sean activos [158,159].

En cambio, el espectro Raman del sustrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, Figura 6.10 (b), presenta un modo activo en Raman intenso a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ y otros modos activos a menor frecuencia de poca intensidad. Por lo tanto, el sustrato de SiO_2/Si no enmascara de una forma significativa los modos activos en Raman del KNN [108], al contrario que el sustrato $\text{STO}(100)$. De este modo, fue necesario depositar capas delgadas de KNN y KNN-La sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ para poder estudiar los espectros Raman de dichas capas.

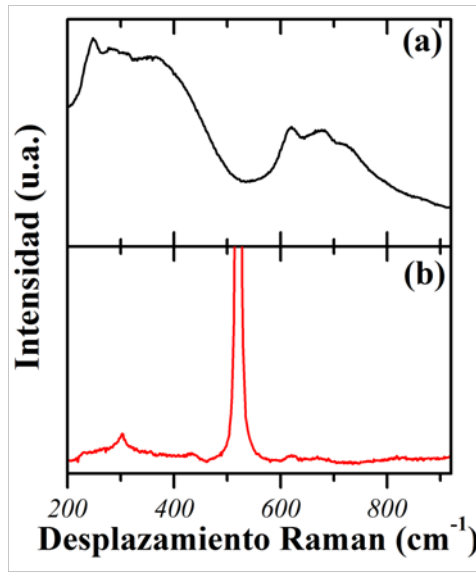


Figura 6.10.: Espectros Raman de los sustratos de (a) $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ y (b) $\text{STO}(100)$ utilizados para estudiar el comportamiento Raman de las capas de KNN y KNN-La.

En la Figura 6.11 se presentan los espectros Raman de las capas delgadas de KNN y KNN-La depositadas sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ en función del exceso de Na/K añadido. En todos los casos se puede apreciar claramente la señal Raman debida al sustrato, $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, y los modos propios del KNN.

Los resultados muestran la presencia de los modos de vibración, $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$, propios de la fase secundaria asignada como $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF#76-0977), cuando no se añade un exceso de elementos alcalinos (50/50) o se añade tan solo un 10% de exceso (60/60). Similares resultados han sido observados por W. Kim *et al.* y D. J. Kim *et al.* [160,161]. Existen diferencias claras entre las capas de

KNN y las capas de KNN-La si se analizan las bandas de vibración a baja frecuencia ($200 - 350 \text{ cm}^{-1}$).

Para la capa de KNN sin un exceso de Na/K (50/50) se puede apreciar como los modos ν_5 y ν_6 son menos intensos y más estrechos que los mismos modos observados para el caso del KNN dopado con La sin añadir un exceso de Na/K (50/50). Éstos corresponden a modos traslacionales de los átomos de Na^+/K^+ y rotacionales del octaedro NbO_6 [108]. Así, la desaparición de estos modos en la capas de KNN 50/50 y 60/60 ponen de manifiesto la pérdida de Na y K, mientras que la adición de La podría estabilizar la estructura del KNN.

Debe destacarse que los espectros Raman confirman los resultados observados mediante XRD. Es necesario añadir un exceso de Na y K del 20 % (70/70) para lograr obtener una única fase, tanto para el KNN puro como el KNN dopado con La.

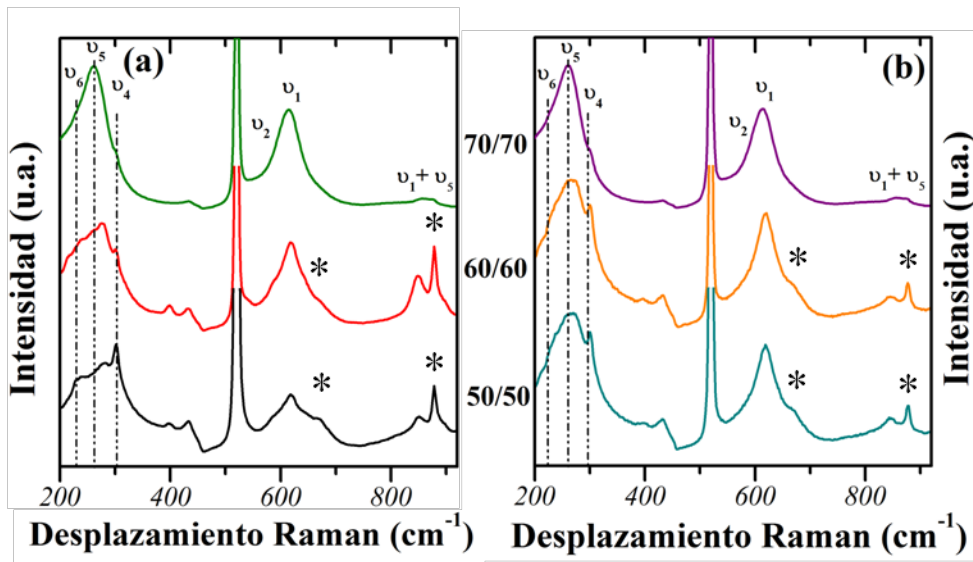


Figura 6.11.: Espectros Raman de las capas de KNN (a) y KNN-La (b) depositadas sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ con distinto exceso de Na/K. * denota la presencia de fase secundaria

6.3.2. Análisis microestructural (SEM y AFM)

Se analizó la microestructura y la morfología superficial de las capas delgadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerzas atómicas (AFM). En la Figura 6.12 se pueden observar las micrografías de la superficie, sección transversal y imágenes AFM de las capas de KNN y KNN-La con un 20 % en exceso de Na/K depositadas sobre $\text{STO}(100)$.

Al analizar las micrografías correspondientes a la superficie de las capas de KNN y KNN-La, Figura 6.12 (a) y (d), respectivamente, se aprecia un cambio notable en la microestructura de la capa al introducir el La como elemento dopante.

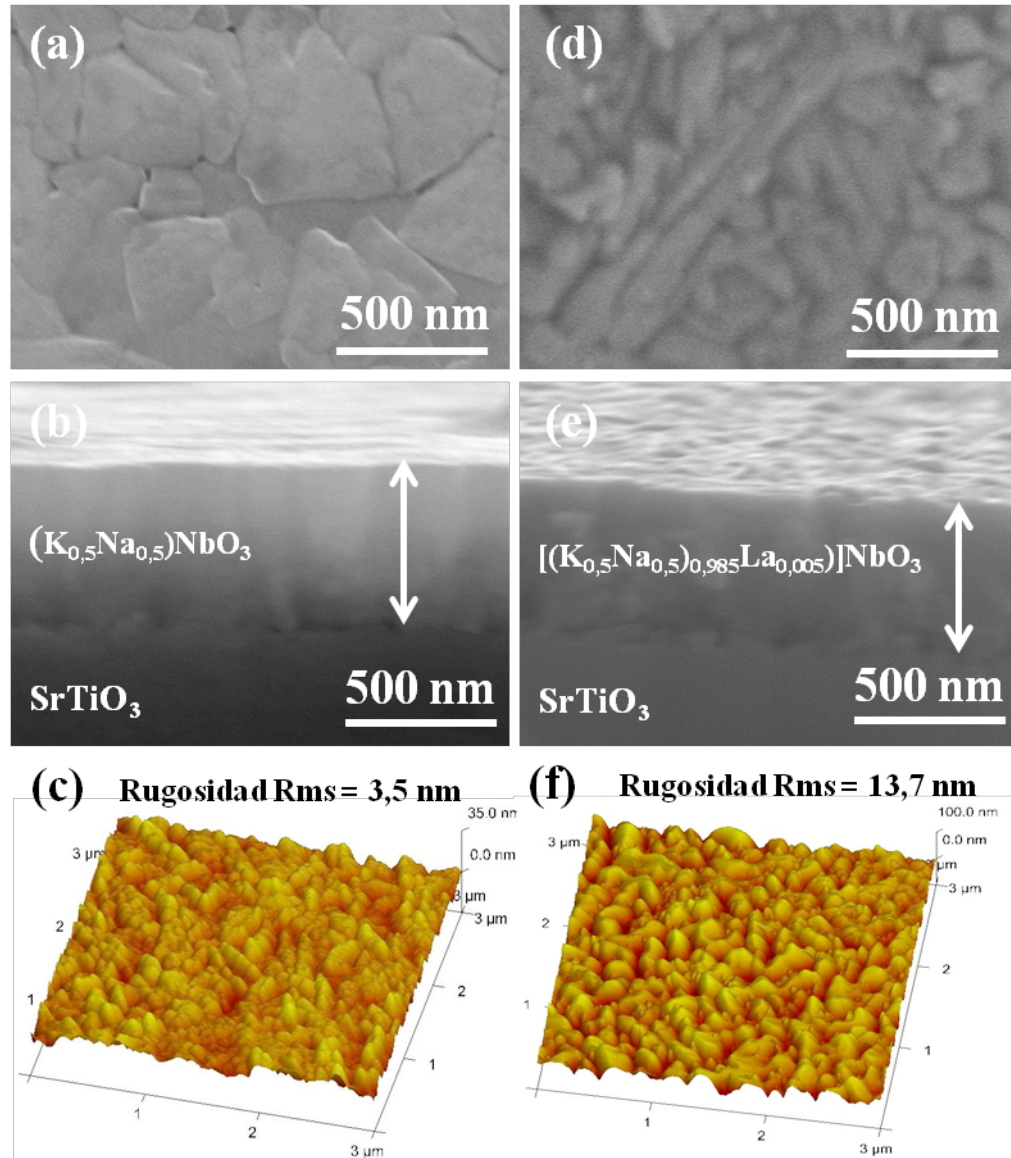


Figura 6.12.: Micrografías de la superficie, sección transversal y imágenes de AFM de las capas delgadas de KNN (a), (b), (c) y KNN-La (d), (e), (f), respectivamente, con un 20 % en exceso de Na/K depositadas sobre STO(100).

En las capas de KNN se aprecia una microestructura similar a la observada por distintos autores [160–162], granos angulares y distribución homogénea. En cambio, para las capas de KNN-La se aprecia una morfología heterogénea, con granos redondeados y formas alargadas. Debe destacarse, que en ninguna de las capas delgadas de KNN y KNN-La se observa la aparición de poros o grietas.

La sección transversal de las capas delgadas de KNN y KNN-La se presenta en la Figura 6.12 (b) y (e), respectivamente. En ambos casos se aprecia una buena adherencia del material sobre el sustrato sin la presencia de cavidades o poros. En cambio, existen notables diferencias en la morfología superficial. Por un lado, mientras que en la capa de KNN se aprecia una superficie prácticamente lisa y sin irregularidades, en la capa de KNN-La se observan numerosas irregularidades. Se pudo determinar el espesor de las capas delgadas, tras diez deposiciones, y en ambos casos se obtuvo un espesor de ~ 500 nm.

Mediante AFM se analizó la topografía de las capas delgadas de KNN y KNN-La, Figura 6.12 (c) y (f) respectivamente. Los resultados confirman el aumento de irregularidades observadas mediante SEM; un aumento de la rugosidad al depositar capas de KNN dopadas con La, respecto a las capas de KNN.

Con la finalidad de determinar la composición química de las capas delgadas de KNN y KNN-La, se analizaron ambas capas mediante microanálisis de rayos X con una sonda de electrones (EPMA), Tabla 6.3.

Tabla 6.3.: *Composición química de las capas delgadas de KNN y KNN-La depositadas sobre STO(100) en función del exceso de Na y K añadido, mediante EPMA.*

Material	Na/K	$[\text{K}+\text{Na}+(\text{La})]/\text{Nb}$	$\text{Na}/[\text{K}+\text{Na}+(\text{La})]$
KNN (50/50)	0,89	0,86	0,47
KNN-La (50/50)	0,8	0,92	0,44
KNN (60/60)	0,91	0,99	0,48
KNN-La (60/60)	0,83	0,96	0,45
KNN (70/70)	0,96	1,04	0,49
KNN-La (70/70)	0,96	1,01	0,49
KNN_{Nominal}	1	1	0,5

Los resultados muestran una relación $[(\text{Na}+\text{K}+(\text{La})]/\text{Nb}$ menor a la unidad cuando las capas son preparadas sin añadir un exceso de Na y K (50/50) o añadiendo un 10 % en exceso (60/60), tanto para las capas delgadas de KNN como para las

capas delgadas de KNN dopadas con La, indicando pérdidas elevadas de Na y K por volatilización. Además, si se analiza la relación Na/K se aprecian valores menores a la unidad, indicando pérdidas de Na mayores que K. Este hecho se ve reflejado también al analizar la relación $\text{Na}/[\text{K}+\text{Na}+(\text{La})]$, donde se aprecian valores inferiores a 0,5. La mayor volatilización de Na respecto al K podría estar relacionado con la formación de la fase secundaria rica en potasio, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, observada mediante difracción de rayos X.

El análisis de la composición química de las capas de KNN y KNN-La preparadas con un 20 % en exceso de Na y K, (70/70), muestra valores cercanos a la composición nominal de KNN. Estos hechos corroboran los resultados obtenidos mediante DRX y espectroscopia Raman: es necesario añadir un 20 % en exceso de Na y K para compensar la pérdida de elementos alcalinos por volatilización y obtener capas delgadas altamente orientadas sin la presencia de fases secundarias.

Por lo tanto, para analizar las propiedades eléctricas de las capas, se utilizaron las capas delgadas de KNN y KNN-La con un 20 % en exceso de Na y K.

6.3.3. Propiedades eléctricas, dieléctricas y ferroeléctricas

Para poder realizar las medidas de las propiedades eléctricas, dieléctricas y ferroeléctricas de las capas delgadas de KNN y KNN-La, fue necesario utilizar un sustrato conductor. En este caso, se utilizó un sustrato de SrTiO_3 dopado con un 0,7 % de niobio, ya que presenta una elevada conductividad [163], con orientación (100).

Se siguieron las mismas condiciones de deposición, pirólisis y calcinación descritas anteriormente, Sección 6.3. El análisis estructural y microestructural de las capas obtenidas mostró las mismas características que las capas depositadas sobre STO(100).

Fue necesario depositar unos electrodos de Pt ($100\text{ }\mu\text{m}$ x $100\text{ }\mu\text{m}$) en la superficie de las capas de KNN y KNN-La mediante *dc sputtering*. A modo de ejemplo, en la Figura 6.13 se presenta una imagen SEM donde se pueden observar los electrodos de Pt depositados sobre una capa delgada de KNN-La (70/70).

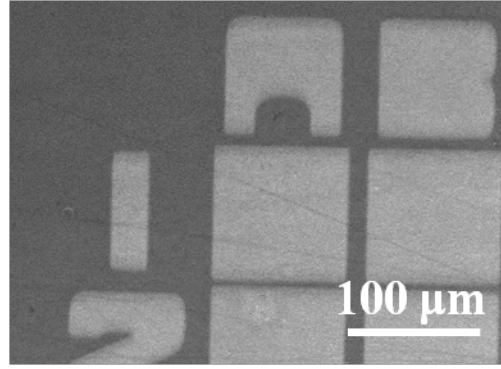


Figura 6.13.: Micrografía de la capa de KNN-La (70/70) depositada sobre Nb:STO(100) donde se pueden apreciar los electrodos de Pt depositados mediante dc sputtering.

Las medidas de densidad de corriente a temperatura ambiente en función del campo eléctrico aplicado para las capas delgadas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70) se muestran en la Figura 6.14.

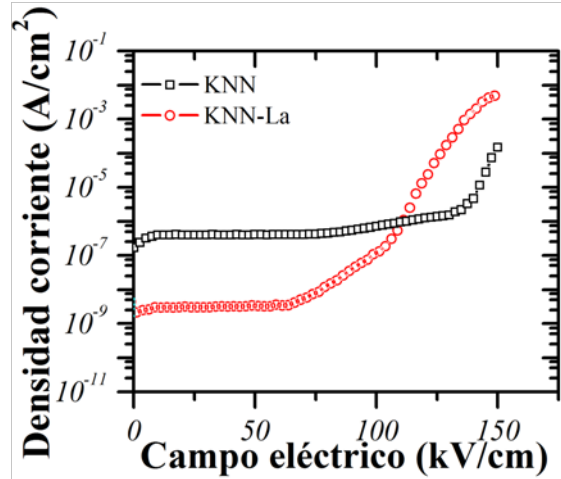


Figura 6.14.: Medidas de densidad de corriente de fuga a temperatura ambiente en función del campo aplicado, para las capas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70).

Por un lado, se puede apreciar claramente como la densidad de corriente de fuga para las capas de KNN se mantiene prácticamente constante y relativamente baja, $\sim 10^{-7}$ A/cm², hasta aplicar un campo eléctrico superior a 100 kV/cm. A partir de este valor la corriente de fuga aumenta considerablemente hasta $\sim 10^{-4}$ A/cm² al aplicar un campo eléctrico de 150 kV/cm.

Por otro lado, las capas de KNN dopadas con La presentan una corriente de fuga notablemente menor, $\sim 10^{-9}$ A/cm², y constante hasta aplicar un campo eléctrico

de 70 kV/cm. Este diferente comportamiento entre las capas delgadas de KNN y KNN-La podría deberse a la generación de vacantes catiónicas provocadas por la introducción de La^{3+} en la posición A de la perovskita.

Se han logrado obtener valores de densidad de corriente para las capas de KNN y KNN-La bajos y con una alta estabilidad frente al campo aplicado. Diversos autores han intentado disminuir la densidad de corriente de las capas añadiendo dietanolamina y ácido etilendiaminotetraacético como agentes estabilizadores [78], utilizado sustratos basados en Pt(111)/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [76], utilizado atmósferas oxidantes durante la calcinación o han añadido Li [155,164], con resultados peores a los obtenidos en este trabajo.

Se analizaron también las propiedades dieléctricas de las capas delgadas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70) en función de la temperatura (80 - 380 K) a 1 kHz, Figura 6.15. Debido a las restricciones del equipo de medida, no se pudo analizar la permitividad relativa (ϵ') ni las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) a temperaturas superiores a 380 K (107 °C).

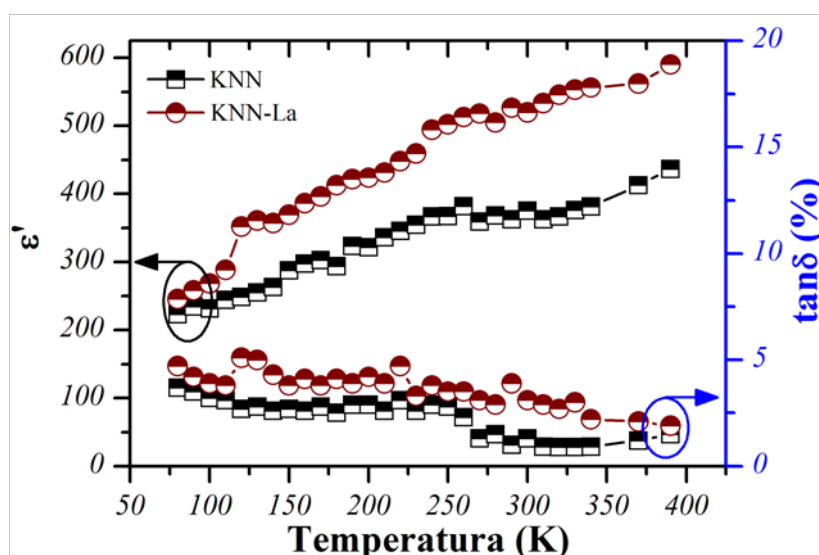


Figura 6.15.: Dependencia de la permitividad eléctrica (ϵ') y las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con la temperatura para las capas delgadas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70) depositadas sobre Nb:STO(100).

En ambas capas se aprecia el mismo comportamiento, un aumento de la permitividad y un ligero descenso de las pérdidas dieléctricas con la temperatura. Los valores de permitividad y pérdidas dieléctricas obtenidos en las capas de KNN y KNN-La son similares, e incluso mejores que los descritos por distintos autores [165,166].

Para el caso de las capas dopadas con La, se aprecia una mayor permitividad relativa, así como un ligero aumento de las pérdidas dieléctricas respecto a las capas delgadas de KNN puro. El aumento de la permitividad eléctrica y el ligero aumento de las pérdidas dieléctricas al introducir dopantes de tipo dador como el La^{3+} , se ha observado también anteriormente para las cerámicas de KNN-La en el capítulo 3.

Finalmente, se analizó el comportamiento ferroeléctrico a baja temperatura (80 K) de las capas delgadas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70), Figura 6.16 (a). En ambos casos se aprecian los típicos ciclos de histéresis de un material ferroeléctrico.

Para el caso de la capa de KNN se obtienen unos valores de polarización remanente, P_r , de $\sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, mientras que al dopar con lantano, las capas presentan una polarización remanente ligeramente menor $\sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, resultados ligeramente inferiores a los resultados obtenidos al utilizar $\text{Pt}(111)/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ como sustrato [76, 165] y ligeramente superiores a los obtenidos al utilizar SrTiO_3 como sustrato [153].

Tal y como se ha observado en el capítulo 3, cabría esperar un aumento significativo de la polarización remanente al dopar con lantano. Este diferente comportamiento observado en las capas delgadas, respecto a las cerámicas, podría explicarse teniendo en cuenta que la capa de KNN presenta una estructura altamente orientada en el plano (100), mientras que en el caso de la capa de KNN dopada con lantano, se observan máximos de difracción correspondientes a otras orientaciones. Por lo tanto, el grado de texturación de la capa delgada influye en las propiedades eléctricas del material.

Debido a la elevada corriente de fuga observada para las capas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70) al aplicar campos eléctricos elevados, los ciclos de histéresis a temperatura ambiente son redondeados. En la Figura 6.16 (b) se muestran los ciclos de histéresis de la capa de KNN-La (70/70) en función de la temperatura. Se puede apreciar como a temperaturas inferiores a 280 K, el material presenta unos ciclos de histéresis típicos de un material ferroeléctrico y sin la presencia de corrientes de fuga. Se observó el mismo comportamiento para las capas delgadas de KNN (70/70).

Según distintos autores, las elevadas corrientes de fuga podrían venir determinadas por la volatilización de los elementos alcalinos y/o la creación de vacantes de oxígeno durante los tratamientos de pirólisis y calcinación [74, 75, 156]. No obstante, dado que la composición de las capas muestra valores cercanos a la composición nominal de KNN, la elevada corriente de fuga obtenida a temperatura ambiente al aplicar campos eléctricos elevados, podría deberse a la creación de vacantes de oxígeno.

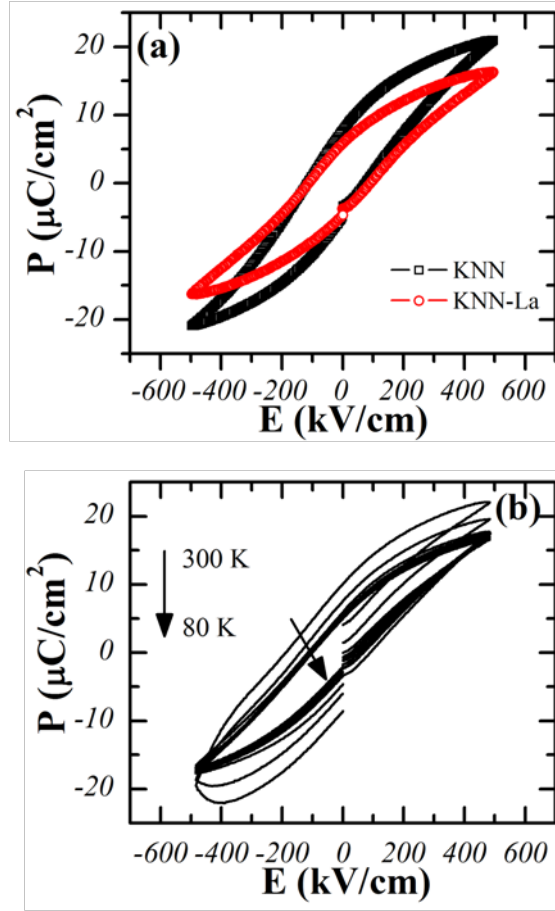
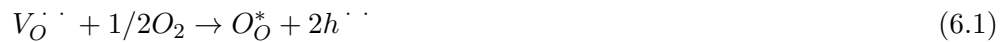


Figura 6.16.: Ciclos de histéresis de las capas delgadas de KNN (70/70) y KNN-La (70/70) depositadas sobre Nb:STO(100), medidos a 80 K y 1 kHz (a). Evolución de los ciclos de histéresis de la capa de KNN-La (70/70) en función de la temperatura a 1 kHz (b).

Una posible solución para evitar la formación de vacantes de oxígeno sería llevar a cabo los tratamientos de pirólisis y calcinación bajo atmósfera de O_2 , aunque estudios recientes muestran ciclos de histéresis redondeados y, por lo tanto, altas corrientes de fuga al preparar las capas delgadas en estas condiciones [167].

Tal y como describen Kizaki *et al.* [168], este hecho podría deberse a la incorporación de oxígeno durante la calcinación bajo atmósfera de oxígeno, eliminando, por lo tanto, las vacantes de oxígeno creadas y a la consiguiente generación de huecos, tal y como se detalla en la ecuación 6.1,



De este modo, la elevada corriente de fuga viene gobernada por una conductividad tipo p, debido a la formación de huecos ($2h^{\cdot\cdot}$). Así, aunque la calcinación bajo atmósfera de oxígeno puede llegar a inhibir o disminuir la presencia de vacantes de oxígeno, la formación de huecos y la consiguiente conducción de tipo p, aumentan la corriente de fuga disminuyendo las propiedades de las capas delgadas. Kizaki *et al.* [168] proponen el dopaje con Mn^{2+} para disminuir la creación de huecos y por consiguiente, disminuir la corriente de fuga, según las ecuaciones 6.2 y 6.3,



Se han observado notables mejoras al dopar las capas delgadas mediante Mn^{2+} [81], aunque son necesarios todavía estudios más exhaustivos mediante espectroscopia de impedancias que ayuden a dilucidar las controversias que ha dado lugar la preparación de capas delgadas de KNN.

6.4. Resumen

En este capítulo se han detallado los aspectos más relevantes de la preparación de capas delgadas de $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ y $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,985}La_{0,005}]NbO_3$ altamente orientadas depositadas sobre STO(100). Tal y como se ha podido comprobar, la correcta manipulación de los reactivos de partida, así como la adecuada preparación de las soluciones precursoras, es imprescindible para lograr la obtención de soluciones estables frente la humedad ambiental y, para que permanezcan inalteradas durante largos períodos de tiempo. La adición de un agente quelante como la acetilacetona resultó clave para obtener capas delgadas homogéneas y sin la presencia de irregularidades, poros o grietas.

Se lograron preparar cerámicas de KNN y KNN-La sin la presencia de fases secundarias mediante las soluciones precursoras obtenidas. No obstante, para obtener capas delgadas sin la presencia de fases secundarias y, debido a la elevada área superficial de las capas, fue necesario añadir un 20 % en exceso de Na y K en las soluciones precursoras. Mediante microanálisis de rayos X con una sonda de electrones, se pudo corroborar la elevada pérdida de elementos alcalinos que podría favorecer la aparición de la fase secundaria $K_4Nb_6O_{17}$. La presencia de la fase secundaria pudo determinarse tanto por DRX como por espectroscopia Raman, siendo necesario en este último caso la deposición de capas sobre $SiO_2/Si(100)$.

Las capas depositadas sobre STO(100) presentaron una orientación preferencial a lo largo del plano (100), sobre todo, para las capas de KNN, donde se obtuvieron capas delgadas altamente orientadas, corroborado mediante los ensayos de $\varphi - scan$ y $\omega - scan$. Debido al grosor de las capas preparadas aún realizando una única deposición (~ 50 nm de espesor), no se observó la presencia de tensiones. La reducción del grosor de las capas podría suponer, no sólo la obtención de capas delgadas altamente texturadas, tal y como sugieren los estudios preliminares aquí descritos, sino la obtención de capas delgadas tensionadas. Este hecho, podría implicar un aumento de las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas de las capas delgadas.

La respuesta dieléctrica y ferroeléctrica a baja temperatura de las capas delgadas de KNN y KNN-La muestran resultados muy similares a los obtenidos por distintos autores, tanto al utilizar $Pt(111)/TiO_x/SiO_2/Si$ como sustrato, como $Nb:SrTiO_3(100)$. No obstante, las capas descritas por dichos autores no se encuentran altamente orientadas, a diferencia de los resultados aquí reportados.

La preparación de capas delgadas basadas en el sistema $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ no está

exenta de dificultades, sobre todo en el establecimiento de las condiciones óptimas de preparación de las soluciones precursoras, la necesidad o no de añadir un exceso de elementos alcalinos, el empleo de agentes quelantes y la obtención de capas delgadas texturadas, entre otras. Por este motivo, este capítulo sirve como base para futuras investigaciones sobre la preparación de capas delgadas del sistema $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$, dado que se han establecido las condiciones óptimas para la preparación de capas delgadas altamente orientadas.

Finalmente, es necesario destacar que durante la realización de este trabajo se ha iniciado la preparación de capas delgadas mediante *spin-coating* en el grupo de Química de l'Estat Sòlid, hecho que ha supuesto un reto mayor, ya que fue necesario poner a punto el equipo y se tuvo que establecer la correcta metodología de trabajo.

7. Summary

At present, piezoelectric materials are used in a wide range of applications, including motors, printing machines, micropositioning machines, atomic force microscopes and mobile phone filters [1, 2]. Due to their excellent piezoelectric coefficients, high dielectric permittivity and high coupling factors, lead-based compounds such as lead zirconate titanate are the most commonly used piezoelectric ceramics [3].

However, the main drawback of lead-based ceramics is the high toxicity of lead. During synthesis and sintering processes, hard machining and the recycling of lead-based ceramics, lead is released into the environment. Indeed, it is well known that low-level lead exposure can cause a high number of adverse health and environmental effects [4, 5]. As a result, in 2003, the European Union included lead zirconate titanate as a hazardous substance in its legislature [6, 7]. Nevertheless, as there are no lead-free substitutes for lead zirconate titanate, the material is currently exempt from the ban for medical and electronic applications, although this decision is reviewed periodically.

In recent years, extensive research has focused on the development of alternative lead-free piezoelectric materials in order to substitute lead zirconate titanate ceramics. The family of sodium potassium niobate-based materials is one of the most promising lead-free piezoelectric materials. In particular, the recent discovery of complex systems of alkali niobate ceramics doped with lithium, tantalum and antimony, produced by Saito *et al.* [28], marks a qualitative leap in the development of new lead-free piezoelectric materials.

Nevertheless, sodium potassium niobate-based ceramics present many problems, especially the difficulty of producing high-quality ceramics, control of the stoichiometry and the reproducibility of the processing methods. Furthermore, the toxicity of the different elements used to prepare complex sodium potassium niobate-based materials should be considered, especially when high concentrations of elements like lithium, tantalum or antimony are substituted in KNN ceramics, although the properties of complex KNN systems are comparable to those of PZT-based ceramics. There-

fore, the principal aim of this work is to explore different strategies to develop simple new systems based on KNN ceramics, rather than further complicate the complex system created by Saito *et al.* [28].

7.1. Preparation of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based Ceramics

As potassium sodium niobate-based ceramics are promising as lead-free piezoelectric materials, many research groups have focused on the creation of high-density, high-quality KNN ceramics. To overcome the problem of poor densification during sintering, modifications can be made during the sintering process [87] or complex sintering processes, such as *hot-pressing* [88] and *Spark Plasma Sintering* [39], can be used. Furthermore, the preparation process requires a systematic methodology and procedure that makes it possible to create dense ceramics in a reproducible way that could be used for industrial purposes. The most important steps, such as the preparation of the starting reagents (the homogenization of the particle size), the mixing and homogenization of the reagents, and the milling and sintering processes, are described below.

Homogenization of the particle size and mixing

The preparation of the reagents is essential for achieving a uniform distribution of the particle size, since this parameter plays an important role during synthesis and may also affect the properties of the material. To prepare high-density KNN and KNN-based ceramics, the grinding conditions of each reagent were optimized to obtain a small and homogeneous particle size, thereby ensuring a good homogenization following the mixing process. The homogenization procedure of each reagent was performed by means of a ball-milling process. Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 balls were used to reduce the particle size, and absolute ethanol was used as a milling media in order to prevent highly hygroscopic reagents from absorbing water during the grinding procedure. Figure 7.1 shows the best results obtained for some reagents, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 and Yb_2O_3 of the KNN perovskite.

Finally, the reagents were weighed with an analytical balance depending on the desired stoichiometric composition. The initial powders, in stoichiometric amounts, were then mixed using a ball-milling process for 3 hours. Once the mixing step was complete, the solution was dispersed and then dried prior to calcination.

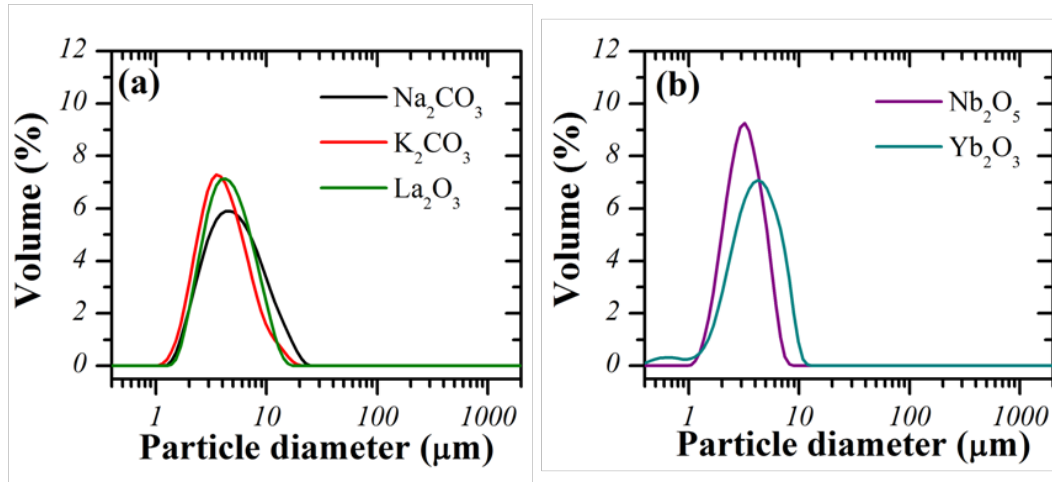


Figure 7.1.: Particle size distribution for some reagents (a) and (b).

Calcination

Due to the previous preparation of the reagents, the calcination temperature, or the temperature needed to achieve the reaction and obtain the desired composition, was between 100 °C and 200 °C lower than the calcination temperature used by many authors [41, 53, 59], as observed by thermogravimetric analysis and confirmed by XRD. In KNN ceramics, it is preferable to use low synthesis temperatures in order to minimize the volatilization of alkaline metals. Hence, a calcination temperature of 700 °C for 2 hours results in the desired composition. The calcined KNN powders were milled again using a ball-milling process to reduce the particle size and thus promote the densification of the samples during sintering.

Sintering

The sintering conditions were optimized for each composition prepared to obtain the highest density and lowest dielectric losses. Densities of around 4.31 g/cm³ (which corresponds to about 95% of the theoretical density) were obtained for pure KNN ceramics, at 1100 °C with a 2-hour dwell time, but higher densities (around 97% of the theoretical density) were obtained for doped KNN ceramics when sintering at the slightly higher temperature of 1125 °C. Similar densities were obtained using expensive and complex sintering processes such as *Spark Plasma Sintering* [39].

7.2. A-site doping on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics

In order to increase or optimize the properties of ceramics, dopants can be introduced into the perovskite lattice of KNN. When doping with donor dopants, i.e. elements with a higher charge than that of the ions they replace, the introduced dopants can be compensated by cation vacancies (A-site of the perovskite). La^{3+} concentration, as well as the addition of different lanthanides plays an important role in the structure, microstructure and specially the functional properties of KNN ceramics.

7.2.1. Characterization of KNN-La-based Ceramics

When doping with La^{3+} , a large number of cation vacancies are generated. Thus, when increasing the concentration of lanthanum, the solubility of lanthanum in the $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-3x}\text{La}_x]\text{NbO}_3$ lattice is limited to $x < 0.01$. At higher amounts of lanthanum, the formation of a $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$, secondary phase with a tetragonal tungsten bronze structure (TTB) is promoted. Figure 7.2 shows the XRD patterns of lanthanum modified ceramics.

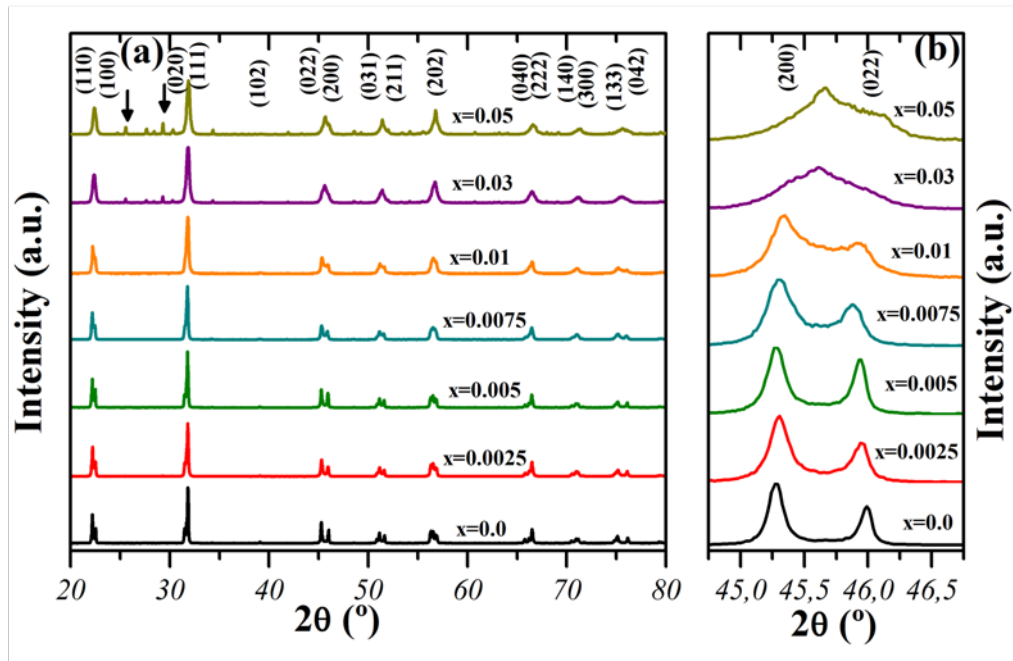


Figure 7.2.: Diffraction pattern of La modified KNN ceramics (a). Enlargement of 2θ region from 44° - 47° (b). Arrows denote the presence of the secondary phase, $\text{K}_6\text{Nb}_{10.88}\text{O}_{30}$, TTB.

When analysing the evolution of the cell parameters, the results show a slight increase in volume when doping with lanthanum. However, at a high concentration of La^{3+} $x \geq 0.01$, the volume of the KNN-doped ceramics lattice shows a decrease. At high concentration of La^{3+} ($x \geq 0.03$) the presence of the *TTB* secondary phase is observed. Thus, the solubility of La^{3+} is limited to around $x < 0.01$.

Raman spectroscopy shows the same behaviour, i.e. a change in trend of the Raman displacement, for the typical bands of a KNN-based perovskite [108], at a high concentration of lanthanum. Furthermore, when analysing the SEM images of the lanthanum-doped KNN ceramics, there is a change in morphology when the La^{3+} content is increased. Ceramics with a low lanthanum content show the typical cube-like structure of pure KNN ceramics, while increasing the amount of La^{3+} leads to the appearance of rounded grains and a drastic reduction in grain size.

Figure 7.3 shows the High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) micrographs of $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.005}]\text{NbO}_3$ grains.

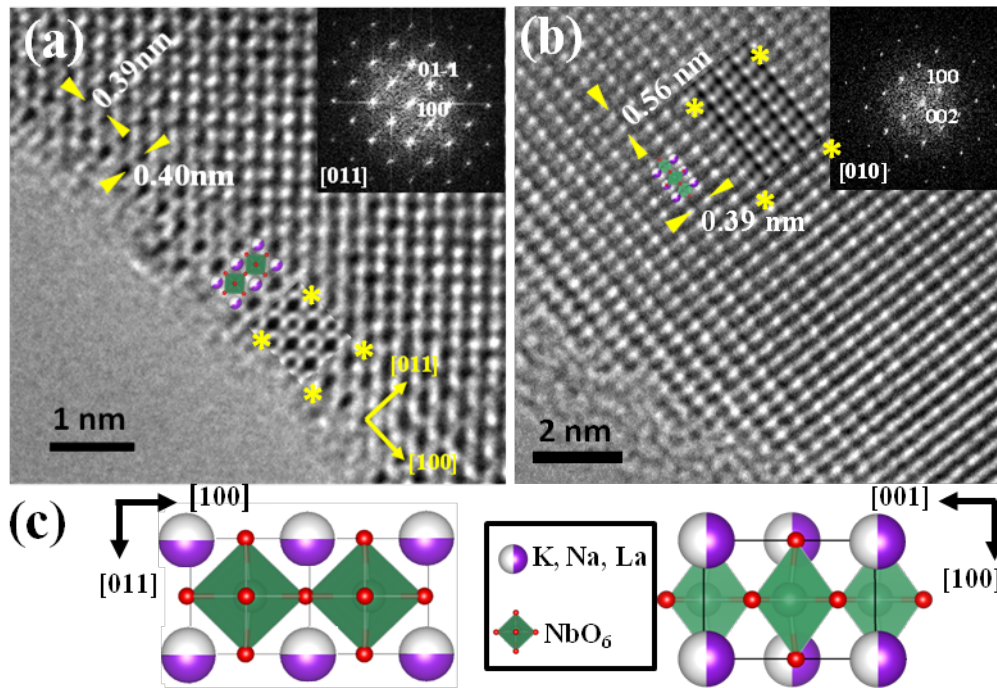


Figure 7.3.: The HRTEM micrographs along the $[011]$ (a) and $[010]$ (b) zone axis of a $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.005}]\text{NbO}_3$ grain, with their respective Fourier transforms. The HRTEM simulations and the unit cell projections are also shown. Projection of the unit cell along the $[011]$ and $[010]$ axis (c).

There is a good agreement between the HRTEM micrographs and the simulations obtained using the XRD patterns. The results also show that there is no evidence of superstructures due to La^{3+} doping, and there is no evidence of secondary phases between grains, and thus the formation of a single phase is confirmed.

The dielectric behaviour was also analysed. When doping with low amounts of lanthanum, ceramics show a drop in temperature in the orthorhombic-tetragonal and tetragonal-cubic phase transitions of about 20-70 °C, depending on the lanthanum concentration. However, at a high concentration of La^{3+} ($x \geq 0.03$) both phase transitions broaden. Furthermore, the dielectric losses remain low when increasing the temperature at a low doping.

The diffuseness, γ , measured with the Curie-Weiss law, is enhanced when the La content is increased, so a more diffuse phase transition is obtained when doping. Thus a higher structural disorder is caused by the introduction of La^{3+} into the KNN structure, probably due to the formation of cationic vacancies.

The ferroelectric and piezoelectric properties of lanthanum-doped KNN ceramics were also measured. Due to the high conductivity observed when doping with large amounts of La^{3+} , only the KNN-doped ceramics with a low lanthanum content ($x \leq 0.0075$) showed the typical hysteresis loops of a ferroelectric material.

The results show an increase in the remnant polarization, from $\sim 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for pure KNN to $\sim 20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ when doping with $x \leq 0.0075$. The increase in P_r is related to donor dopants, as described for PZT [97], BZT [101] and BNT-BT [102] systems. A slight increase in the coercive field is also observed when doping.

Figure 7.4 shows the evolution of the piezoelectric (d_{33} and d_{31}) and electromechanical (k_p) properties as a function of the La^{3+} content at room temperature. It was only possible to measure ceramics with a low lanthanum content, because of the high conductivity observed in ceramics with a high lanthanum content.

Piezoelectric and electromechanical properties show the same behaviour when doping with low amounts of lanthanum, i.e. an increase in the piezoelectric and electromechanical properties.

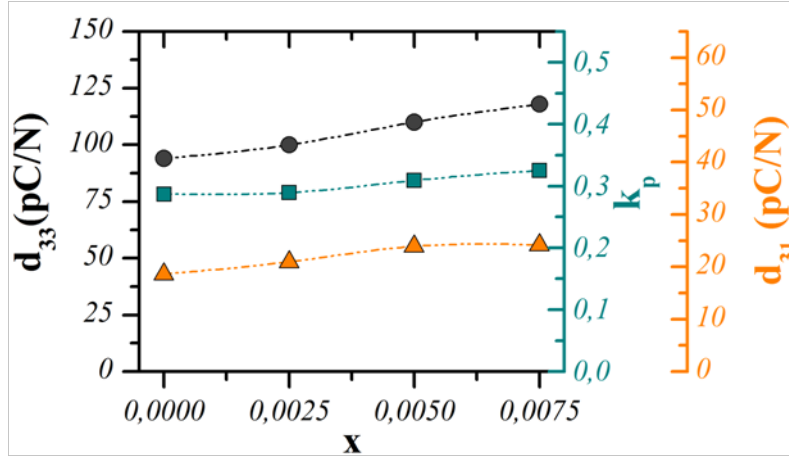


Figure 7.4.: Evolution of the piezoelectric (d_{33} , d_{31}) and electromechanical (k_p) properties as a function of the La^{3+} concentration, measured at room temperature.

7.2.2. Characterization of KNN-Ln-based Ceramics

The structural analysis of the $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-3x}Ln_x]NbO_3$ ceramics with $x = 0.0$ and 0.005 where $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ and Eu was carried out by XRD. The results show the formation of a single phase with an orthorhombic structure and an $Amm2$ point group for all ceramics. The XRD patterns of all ceramics were analysed with the Le Bail method, using the *FullProf* [104]. Table 7.1 shows the cell parameters and fitting variables of lanthanide-doped KNN ceramics.

Table 7.1.: Cell parameters, relative density and Le Bail method fitting variables of KNN ceramics doped with La, Pr, Nd, Sm and Eu according to the formula $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-3x}Ln_x]NbO_3$.

Sample	I. Radii (Å) [105]	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	$\rho_{rel.}(\%)$	χ^2	R_B
KNN	1.02-1.38	3.9476(8)	5.6380(1)	5.6686(1)	126.16(1)	95.3	2.29	4.45
KNN-La	1.03	3.9491(2)	5.6400(2)	5.6664(1)	126.21(3)	97.6	2.53	4.46
KNN-Pr	0.99	3.9475(1)	5.6394(2)	5.6697(2)	126.22(4)	97.3	3.53	1.39
KNN-Nd	0.98	3.9513(1)	5.6386(2)	5.6671(2)	126.26(1)	98.1	3.87	1.82
KNN-Sm	0.96	3.9496(1)	5.6400(2)	5.6691(2)	126.28(3)	97.8	4.16	2.63
KNN-Eu	0.95	3.9483(1)	5.6396(2)	5.6690(2)	126.23(2)	97.7	4.35	2.05

As shown, all ceramics present a slight increase in cell volume when doping with different lanthanides, probably as a result of the formation of cation vacancies.

Figure 7.5 shows the Raman spectra of all lanthanide-doped KNN ceramics. Results show the typical vibration modes associated with the BO_6 octahedra of a perovskite

[108]. The enlarged region, between 500 and 700 cm^{-1} shows a slight displacement of $A_{1g}(\nu_1)$ and $E_g(\nu_2)$ vibration modes towards higher frequencies when doping (Figure 7.5 (b) and (c)).

The introduction of Ln^{3+} into the KNN lattice causes a distortion of the O-Nb-O angles, and therefore the NbO_6 vibration modes move to higher frequencies. It should be noted that there is no clear tendency as a function of the ionic radii of the lanthanide.

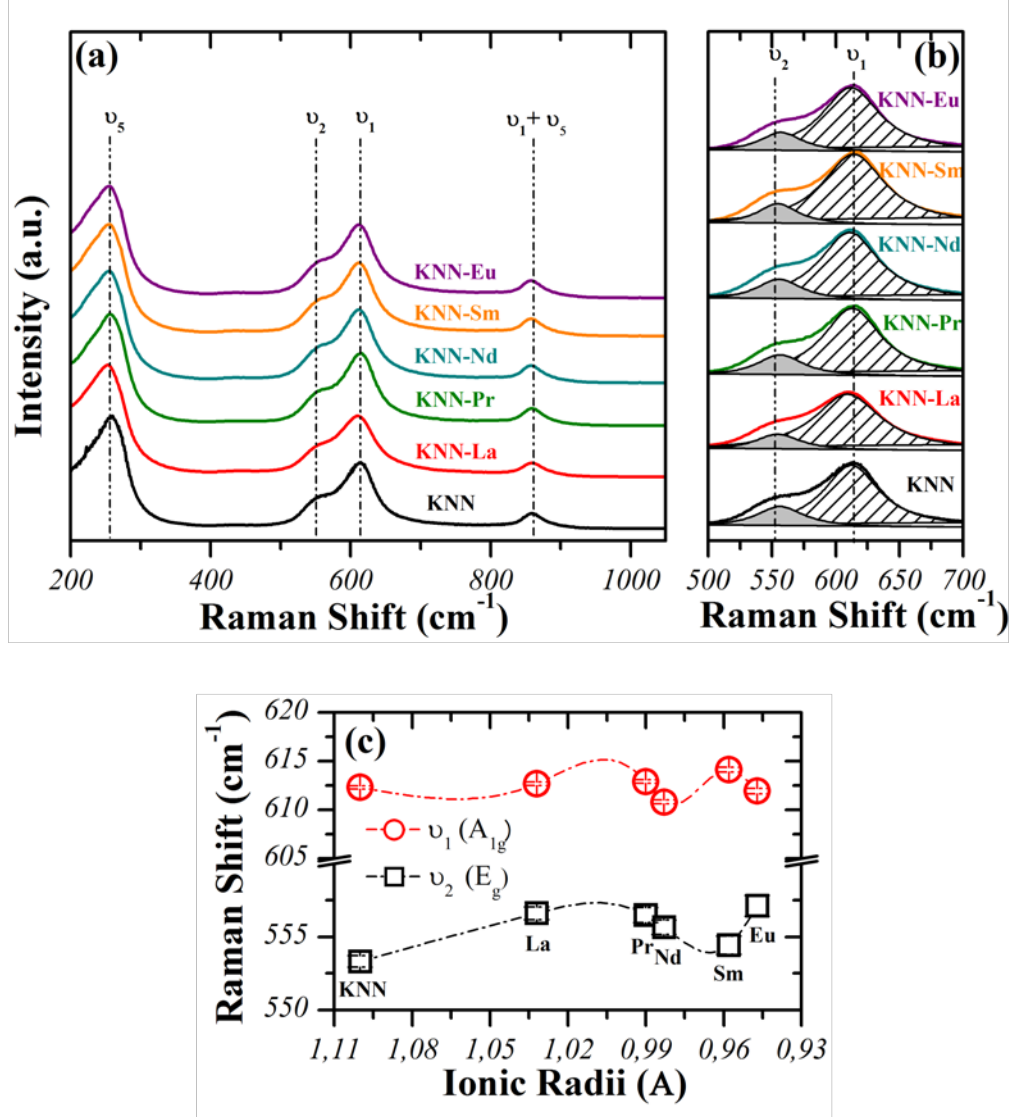


Figure 7.5.: Raman spectra of lanthanide doped KNN ceramics (a). Enlargement of Raman spectra between 500 and 700 cm^{-1} . Lorentzian lines (–) represent the $A_{1g}(\nu_1)$ and $E_g(\nu_2)$ vibration modes (b). Evolution of the Raman shift as a function of the ionic radii.

The microstructure of the KNN ceramics doped with lanthanides shows the typical cube-like microstructure of pure KNN, but ceramics show a decrease in grain size and a more homogeneous distribution of the grain size when doping with lanthanides.

When analysing the relative permittivity and the dielectric losses as a function of the temperature, all the lanthanide-doped KNN ceramics show practically the same behaviour, i.e. a drop in temperature of $\sim 50^\circ\text{C}$ in the tetragonal to cubic phase transition and stabilization of the dielectric losses. Moreover, the diffuseness remains practically unchanged, so the ceramics present a normal phase transition when doping with lanthanides.

Lanthanide-doped KNN ceramics show enhanced ferroelectric and piezoelectric properties. All doped ceramics showed the typical hysteresis loop of a ferroelectric material, although the remnant polarization of Pr^{3+} , Nd^{3+} and Eu^{3+} KNN-doped ceramics is multiplied by three compared with pure KNN, i.e. from $\sim 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for pure KNN to $\sim 30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for KNN-doped ceramics. Moreover, Ln-doped KNN shows an increase in the piezoelectric and electromechanical properties at room temperature.

7.3. B-site doping on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics

Creating oxygen vacancies by acceptor doping can improve the functional properties of the materials. Usually, acceptor dopants, i.e. elements with a lower charge than that of the replaced ions, lead to the opposite effects to those of donors. Therefore, low dielectric losses, a low dielectric constant and low piezoelectric properties are expected due to the formation of so-called complex defects [125]. These defects operate as pinning centres by hampering the motion of the domain walls and are responsible for the reduction in dielectric losses. The Yb^{3+} concentration, as well as the addition of different elements in the B-site of the perovskite, can modify the structure, microstructure and especially the functional properties of KNN ceramics.

7.3.1. Characterization of KNN-Yb-based Ceramics

The solubility of Yb^{3+} in the $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$ lattice being $y = 0.0$; 0.0025; 0.005; 0.0075; 0.01 and 0.03 is limited to $y \leq 0.0075$, a higher concentration results in a change in trend of the lattice parameters, analysed by XRD and fitted using the Le Bail method. Figure 7.6 shows the evolution of the cell parameters and volume as a function of the Yb^{3+} concentration.

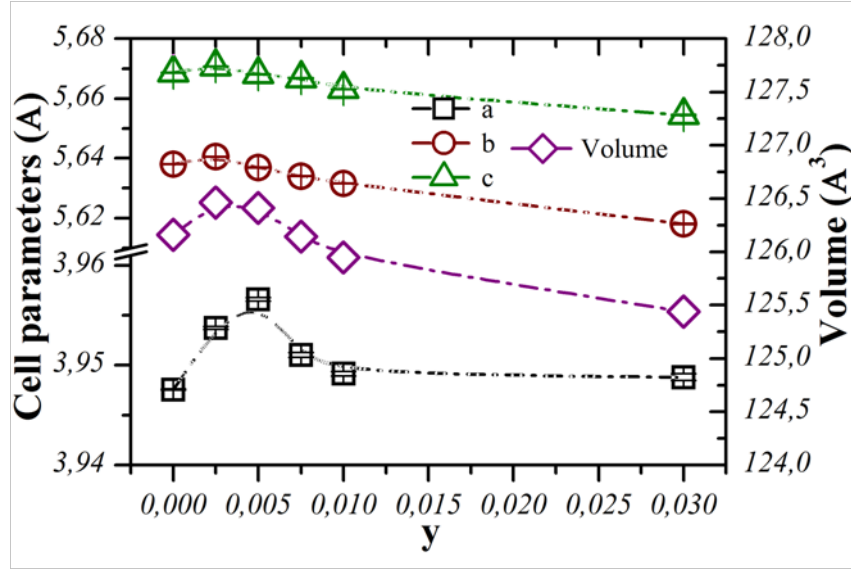


Figure 7.6.: Evolution of the cell parameters as a function of the Yb^{3+} concentration, according to the formula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

As is shown at a low concentration of Yb^{3+} , $y \leq 0.0075$, the cell parameters and volume increase, while at a higher concentration, the cell parameters tend to decrease. The different tendency observed at a high concentration probably implies that part of the Yb^{3+} may enter in the A-site position, as well as in B-site, and thus the cell parameters decrease. At $y = 0.03$, XRD diffraction patterns show the presence of a secondary phase assigned to YbNbO_4 .

The evolution of the cell parameters as a function of temperature was also analysed. The results show two phase transitions, from orthorhombic to tetragonal at around 200 °C and from tetragonal to cubic at around 400 °C. When the Yb^{3+} concentration is increased, the phase transitions move toward a lower temperature.

A different tendency upon doping is also observed with Raman spectroscopy, i.e. a change in trend of the Raman displacement, for the typical bands of a KNN-based perovskite [108], at $y \geq 0.0075$. Raman spectroscopy as a function of temperature shows the phase transitions observed using XRD as a function of temperature. Figure 7.7 (a) shows the evolution of the Raman spectra with temperature at around the orthorhombic to tetragonal phase transition, while Figure 7.7 (b) shows the evolution of the Raman spectra at around the tetragonal to cubic phase transition.

When analysing the evolution of the Raman shift and the FWHM as a function of temperature for the $\text{A}_{1g}(\nu_1)$ vibration mode, two anomalies appear around the phase

transitions. The first phase transition appears at around 160 °C, corresponding to the orthorhombic to tetragonal phase transition, and the second phase transition appears at the higher temperature of ~320 °C, corresponding to the tetragonal to cubic phase.

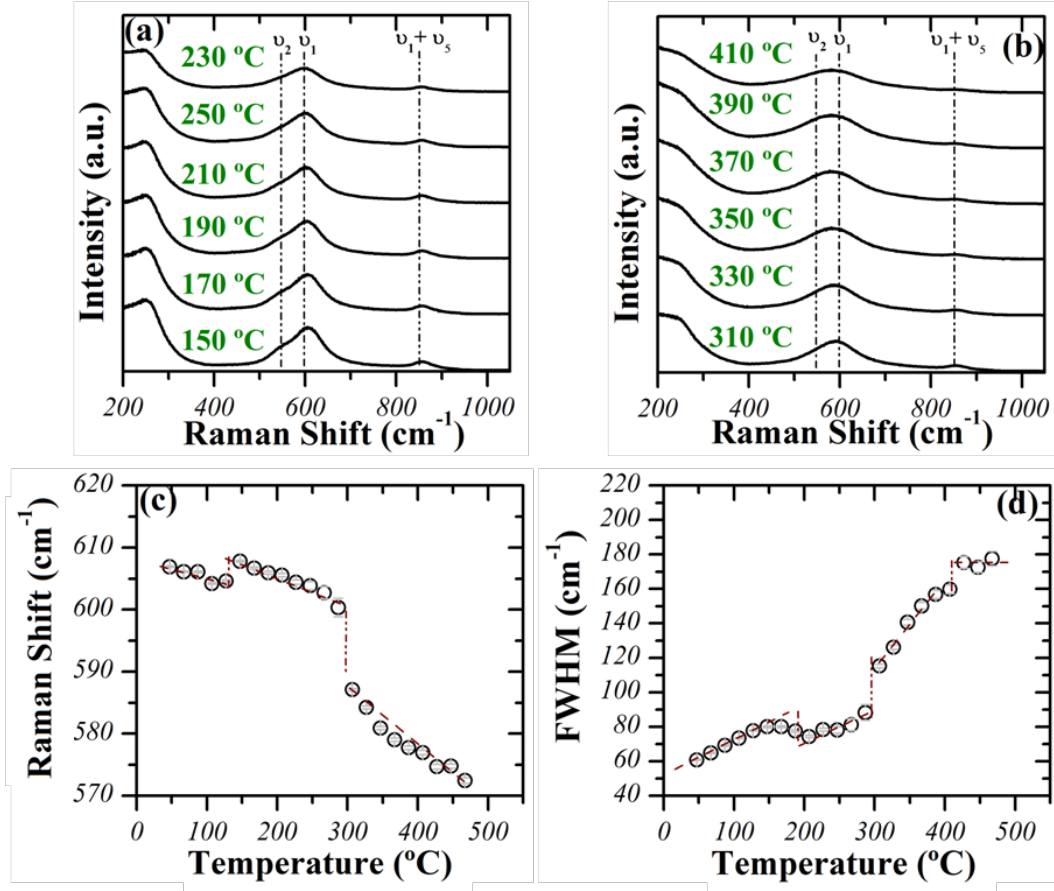


Figure 7.7.: Raman spectra of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.995}Yb_{0.005})O_{2.995}$ at different temperatures (a) and (b). Evolution of the Raman shift (c), and the FWHM of the vibrational mode $A_{1g}(\nu_1)$ (d).

The microstructure of the Yb-doped KNN ceramics again shows two different tendencies, as shown in Figure 7.8. At low doping, the grain size increases and there is a slight change in the morphology of the grains. Meanwhile, at high doping, a sudden decrease in the grain size is observed. The different trends observed at low and high concentration of Yb^{3+} confirm the tendencies observed with XRD and Raman spectroscopy.

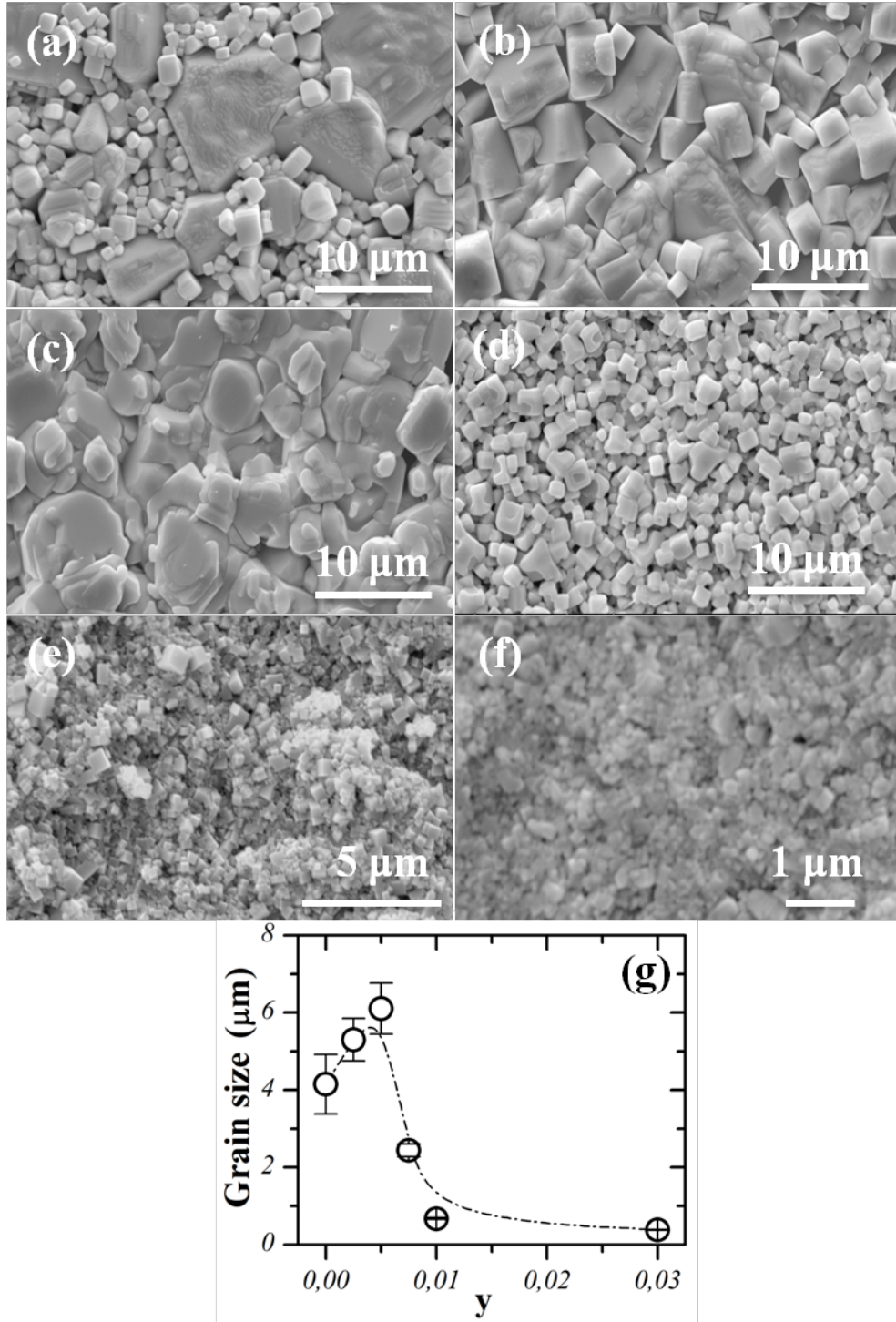


Figure 7.8.: SEM micrographs of pure KNN (a), and Yb doped ceramics $y = 0.0025$ (b), $y = 0.005$ (c), $y = 0.0075$ (d), $y = 0.01$ (e) and $y = 0.03$ (f), according to the formula $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-y}Yb_y)O_{3-\delta}$. Evolution of the grain size as a function of Yb concentration (g).

The dielectric behaviour of ytterbium-doped KNN ceramics was also analysed. At a low concentration, $y < 0.0075$, ceramics show two dielectric anomalies, the first one at around 200 °C, and a second one between 350 °C and 420 °C, depending on Yb^{3+} concentration. These correspond to the orthorhombic to tetragonal and the tetragonal to cubic phase transitions, respectively. However, at a high concentration of Yb^{3+} , both phase transitions broaden and the dielectric constant decreases drastically.

The dielectric losses for low ytterbium-doped ceramics remain practically constant and lower than 5 % up to temperatures close to the ferroelectric to paraelectric phase transition. When the amount of Yb^{3+} is increased, the dielectric losses increase greatly (>10 %) up to the first phase transition, probably as a result of the formation of the secondary phase.

The relative permittivity maximum corresponding to the ferroelectric to paraelectric phase transition widens when the amount of Yb is increased. Thus, a deviation from the Curie-Weiss law occurs. In order to gain a better understanding of this effect, the relative permittivity at different frequencies (5 kHz - 1 MHz) was analysed for all ceramics.

Figure 7.9 (a) shows the evolution of the relative permittivity as a function of temperature at different frequencies for Yb-doped KNN ceramics ($y = 0.005$). The tetragonal to cubic phase transition is quite broad and frequency-independent, and therefore a diffuse phase transition is observed. The same behaviour was obtained for all Yb-doped KNN ceramics. Figure 7.9 (b) shows the $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln(T - T_m)$ curves for all ceramics; all samples show a linear relationship. The γ values were determined from the slope of the experimental data obtained using the modified Curie-Weiss law.

The diffuseness, γ , as show in Figure 7.9 (c), increases when the concentration of Yb^{3+} is increased. The increase in γ indicates an increase in the structural disorder caused by the introduction of ytterbium into the KNN structure, either in the B-site for low doping, thus creating oxygen vacancies, or in both sites of the perovskite at a high doping concentration.

The evolution of the relative permittivity as a function of frequency at room temperature for all Yb-doped ceramics shows an increase in the relative permittivity when doping with low amounts of Yb^{3+} , $y \leq 0.0075$, but at this concentration, the relative permittivity decreases. The dielectric losses show the same behaviour: at a

low doping level, the dielectric losses remain lower than the dielectric losses of pure KNN, while at a high doping concentration, the dielectric losses increase drastically.

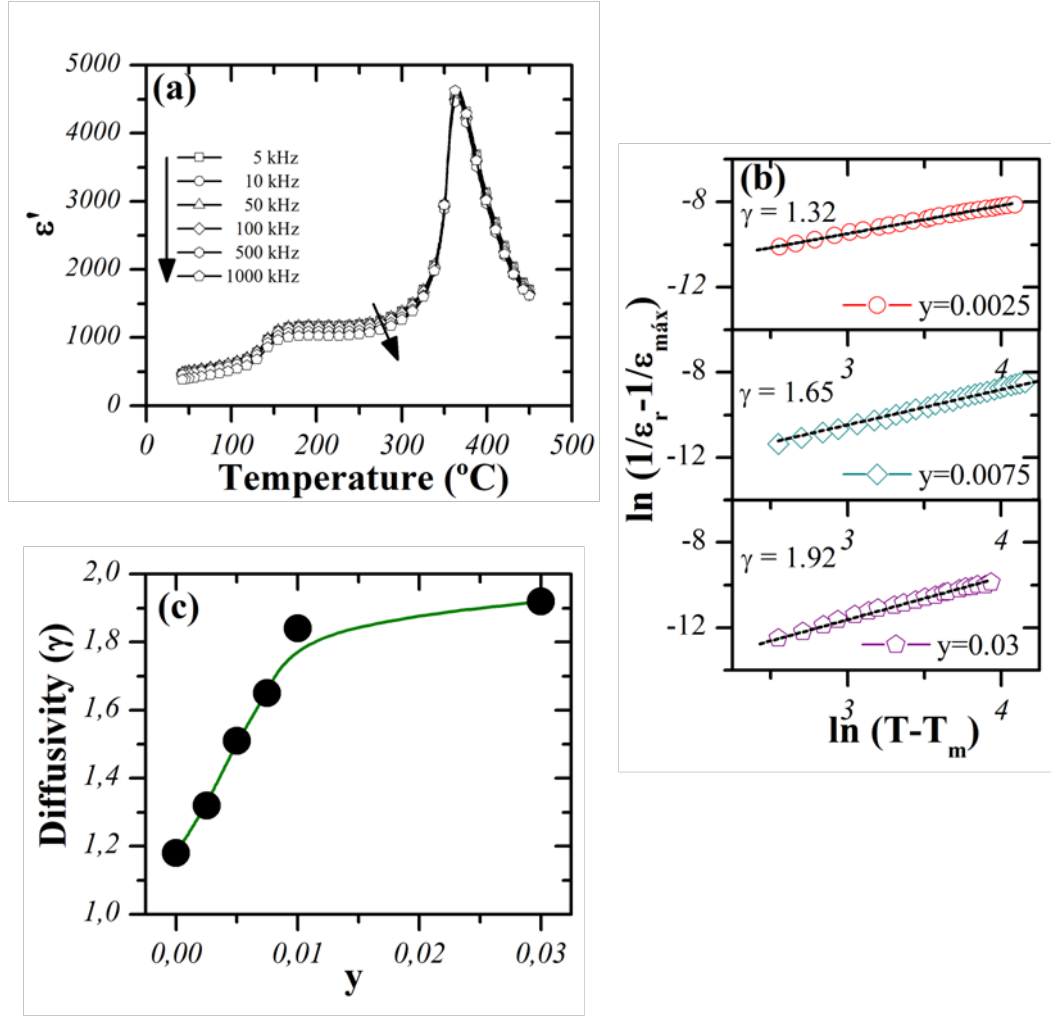


Figure 7.9.: (a) Relative permittivity as a function of temperature at different frequencies for Yb doped KNN $y=0.005$. (b) $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\text{max}})$ vs $\ln(T - T_m)$ for Yb^{3+} doped ceramics, the lines correspond to the lineal fit of the modified Curie-Weiss law. (c) diffuseness (γ) evolution as a function of the Yb concentration, corresponding to the formula $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Yb}_y)\text{O}_{3-\delta}$.

The ferroelectric properties of the Yb^{3+} -doped KNN ceramics show practically the same behaviour as pure KNN, although only ceramics doped with low amounts of ytterbium show the typical hysteresis loop of a ferroelectric material; at a higher concentration, the ceramics show high conductivity.

Only the piezoelectric (d_{33} and d_{31}) and electromechanical (k_p) properties of the low-doped ytterbium KNN ceramics can be measured, as a consequence of the high

conductivity observed when doping with high amounts of ytterbium. The piezoelectric and electromechanical properties show an increase when doping with ytterbium.

7.3.2. Characterization of KNN-M-based Ceramics

The structural analysis of the $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-y}M_y)O_{3-\delta}$ ceramics with $y = 0.0$ and 0.005 where $M = Ga, Ti, Yb, Zn$ and Zr , was measured by XRD. All ceramics present an orthorhombic phase with an $Amm2$ point group, and no secondary phases are observed. The evolution of the volume unit cell for all ceramics shows lower or higher volume values than pure KNN, depending on the ionic radii of the dopant. When doping with Ga^{3+} or Ti^{4+} , ceramics show lower volume values than pure KNN. Meanwhile, higher volume values are obtained when doping with Zn^{2+} , Zr^{4+} or Yb^{3+} .

The evolution of the lattice cell parameters as a function of temperature was analysed from room temperature up to $470^\circ C$. Figure 7.10 shows the evolution of the lattice cell parameters as a function of temperature for Zr^{4+} doped KNN ceramic.

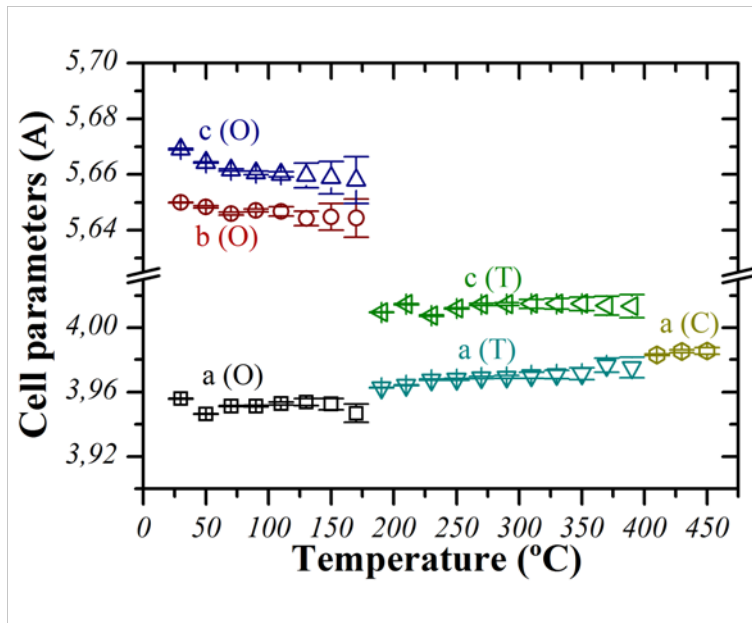


Figure 7.10.: Evolution of the lattice cell parameters as a function of temperature of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.995}Zr_{0.005})O_{2.9975}$. Orthorhombic structure (O), tetragonal structure (T) and cubic structure (C).

Results show a structural change at around 180 °C, from an orthorhombic structure with $Amm2$ point group to a tetragonal, $P4mm$, structure. The tetragonal structure is maintained up to approximately 400 °C, where a structural change to a cubic, $Pm-3m$, structure is observed. Similar phase transitions, but at different temperatures, have been observed for all KNN-M ceramics.

The Raman spectra of all KNN-M ceramics show the typical vibration modes associated with the BO_6 octahedra of a perovskite [108]. The $A_{1g}(v_1)$ vibration mode shifts toward a lower frequency when doping with different elements. The shift of the stretching mode $A_{1g}(v_1)$ toward a lower frequency suggests that the Nb-O bond strength of the BO_6 octahedra weakens, probably as a result of the formation of oxygen vacancies, as described by Guo *et al.* [130].

When analysing the Raman spectra at different temperatures, the results show the same two phase transitions observed by XRD at different temperatures, although the phase transitions appear at different temperatures depending on the dopant element.

The SEM micrographs also show different behaviours depending on the dopant. Zr^{4+} , Ti^{4+} and Ga^{3+} inhibit grain growth and show a homogeneous grain size distribution, while Yb^{3+} and Zn^{2+} show a larger grain size and a less uniform grain distribution.

Figure 7.11 (a) and (b) show the evolution of the relative permittivity and the dielectric losses as a function of temperature. All ceramics show the same behaviour, i.e. a dielectric anomaly around 200 °C related to an orthorhombic to tetragonal phase transition, and a second anomaly at a higher temperature, around 420 °C, which corresponds to a ferroelectric to paraelectric phase transition, with tetragonal to cubic symmetries. The dielectric losses remain practically constant and with values lower than 5 % up to high temperatures, where the dielectric losses increase. Figure 7.11 (c) shows the evolution of the phase transitions as a function of the dopant element. Although both phase transitions move towards lower temperatures when doping, this effect is more pronounced for the tetragonal to cubic phase transition.

The diffuseness of all doped ceramics also shows different behaviours depending on the dopant. While, Zr- and Ti-doped KNN ceramics show high values of diffuseness (1.78 and 1.87, respectively), Zn-doped ceramics shows diffuseness values close to pure KNN (1.24 and 1.18, respectively). Thus, depending on the dopant, a diffuse or normal phase transition can be achieved.

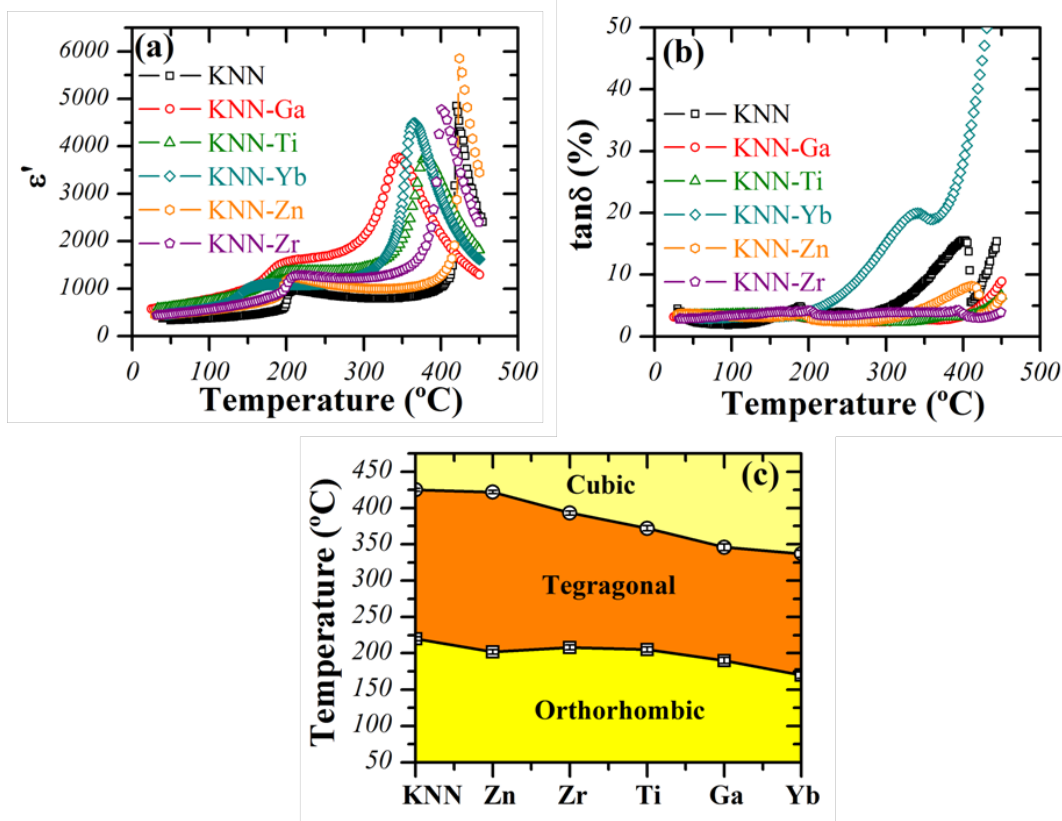


Figure 7.11.: (a) Evolution of the relative permittivity (ϵ') and (b) the dielectric losses ($\tan\delta$) as a function of temperature for doped KNN ceramics. (c) Evolution of the phase transitions as a function of the dopant element.

The ferroelectric behaviour of doped KNN ceramics is shown in Figure 7.12. As shown, all ceramics present the typical ferroelectric hysteresis loop. The coercive field remains practically unchanged for all ceramics, except for Zr-doped ceramics, where the coercive field increases slightly (Figure 7.12 (b)). However, the remnant polarization strongly depends on the dopant, as shown in Figure 7.12 (c); when doping with small amounts of Zr, the remnant polarization doubles the value obtained for pure KNN.

Moreover, the piezoelectric (d_{33} and d_{31}) and electromechanical (k_p) properties of doped KNN ceramics also show a significant increase, especially when doping with Zr^{4+} , where the d_{33} piezoelectric coefficient shows an increase of up to 45 % of the pure KNN ceramic.

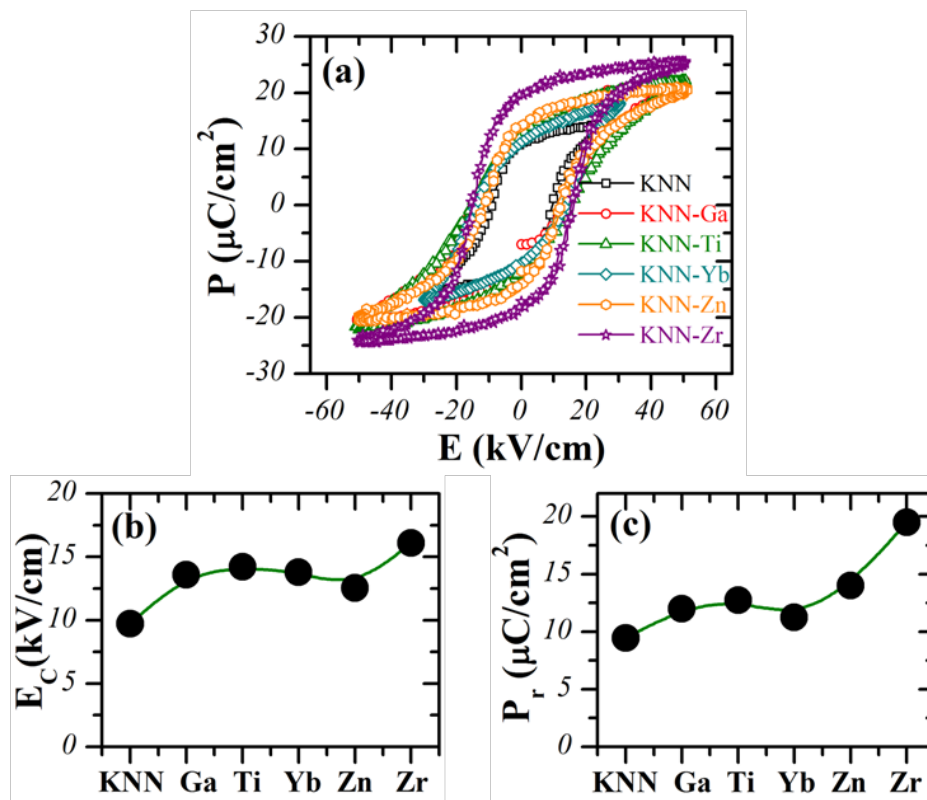


Figure 7.12.: (a) Ferroelectric hysteresis loops of KNN doped ceramics. (b) Evolution of the coercive field, E_c , and (c) the remnant polarization, P_r , as a function of dopants.

7.4. Sintering Atmosphere Effect on KNL-NTS

The addition of hardener ions to a perovskite compound like KNN leads to the creation of oxygen vacancies, as described above. But it is also interesting to explore different ways of creating oxygen vacancies in KNN systems. It is well known that sintering atmosphere may determine the appearance of oxygen vacancies in perovskite systems. As a consequence, the sintering atmosphere may influence KNL-NTS properties. Changes in the sintering atmosphere affect the structure of perovskite compounds, as verified in KNN systems [137].

The XRD analysis of the $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics sintered at different atmospheres, synthetic air, oxygen or argon, and at different dwell time, 2 - 16 h, shows the formation of a single phase when ceramics are sintered under O_2 or Ar for 2 h, whereas, a secondary phase of $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$ with a tetragonal tungsten-bronze (*TTB*) structure begins to appear in samples sintered under synthetic air for 2 h. On increasing the sintering time, the *TTB* phase becomes more significant regardless of the atmosphere used. This demonstrates, therefore, that the *TTB* formation is strongly influenced by both, the sintering atmosphere and the sintering time. A careful examination of the XRD patterns reveals a tetragonal structure with a $P4mm$ point group for all samples.

The microstructure of the KNL-NTS ceramics analysed by SEM shows the typical cuboidal-shaped grains in all samples that are a common feature in KNN-based ceramics. As expected, a long sintering time (16 h) promotes grain growth. For the same dwell time, ceramics sintered under O_2 show a greater increase in grain size than samples sintered under synthetic air or Ar, and thus an oxygen atmosphere also promotes grain growth.

The secondary phase is located on top of the grains and its composition is close to $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$, as shown in Figure 7.13 and Table 7.2.

The A region shows a Na/K ratio of ~ 1.26 , which is close to the expected ratio for KNL-NTS, while the B region shows a Na/K ratio of ~ 0.22 , which is close to the ratio observed for the *TTB* phase, as described by Wang *et al.* [39]. The morphology of the secondary phase indicates the formation of a liquid phase. This liquid phase contributes to sintering by accelerating particle distribution due to enhanced atomic mobility [142], and therefore the general grain growth observed in samples is believed to be a result of the liquid phase.

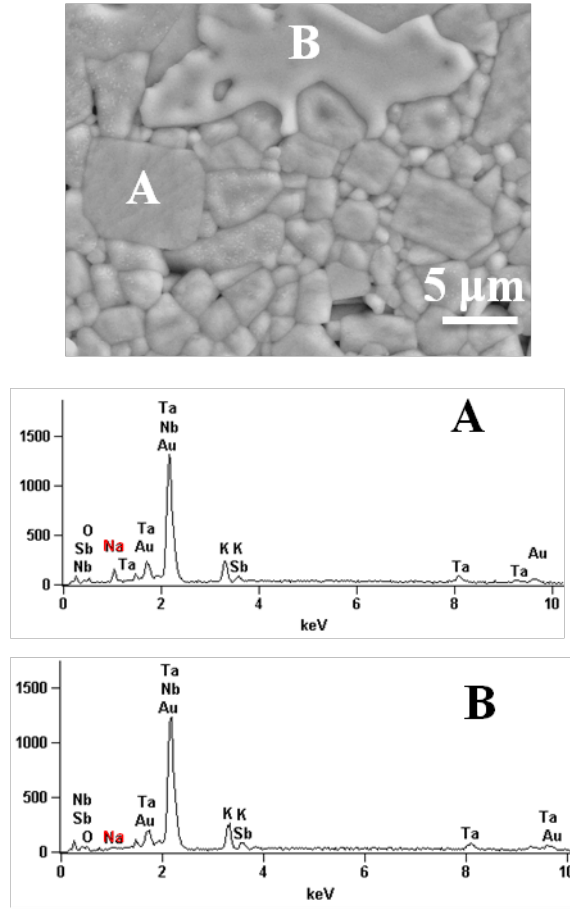


Figure 7.13.: SEM micrograph of the KNL-NTS ceramic sintered under O_2 atmosphere for 16 h. The presence of the TTB secondary phase is labelled as B. The EDS spectra of the KNL-NTS (A) and TTB (B) phases are also shown.

Table 7.2.: Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of the labelled points shown in Figure 7.13.

	O	Na	K	Li	Nb	Ta	Sb	Na/K
A	61.33	9.43	7.48	-	17.93	2.19	0.68	1.26
B	65.54	1.86	8.45	-	20.75	2.35	1.06	0.22
KNL-NTS	60	10.4	8.8	0.8	17.2	2	0.8	1.18
TTB [39]	63.97	2.81	9.98	-	19.99	2.32	0.92	0.28

The temperature dependence of the relative permittivity response of KNL-NTS ceramics shows two anomalies. At room temperature, an orthorhombic to tetragonal phase transition is observed, while at high temperature ($\sim 300^\circ\text{C}$), a clear maximum of relative permittivity is shown for all frequencies, which corresponds to

the ferroelectric-paraelectric phase transition.

At room temperature, the relative permittivity of ceramics sintered for a long dwell time is higher than those sintered for a short dwell time, which can be attributed to the larger grain size of the ceramics sintered for a longer period. Moreover, the maximum values of the relative permittivity are reached when ceramics are sintered under oxygen. This fact can be explained by the fact that oxygen vacancies are not naturally formed in an oxygen atmosphere, and therefore no complex defects are created to pin domain walls.

When a high ac sub-switching electric field is applied to a piezoelectric material, its permittivity and piezoelectric coefficients increase. This non-linear behaviour has been satisfactorily described by the Rayleigh model on KNL-NTS [134] and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [143] ceramics. Thus, the piezoelectric and dielectric response of KNL-NTS ceramics is mainly due to the irreversible motion of the ferroelectric walls.

The increments of real, $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'(E_0) - \varepsilon'(0)$ and imaginary $\Delta\varepsilon'' = \varepsilon''(E_0) - \varepsilon''(0)$ parts of the permittivity as a function of the electric field amplitude E_0 , measured at 1 kHz and at room temperature, show a linear dependence on the electric field amplitude for all samples, which corresponds to Rayleigh-type behaviour. However, the lowest increment of the permittivity is obtained for the sample sintered under Ar for 2 h, while the sample sintered in oxygen for 16 h displays the highest non-linearity. Therefore, ceramics sintered in an oxygen atmosphere exhibit higher property instability than samples sintered in an inert atmosphere.

The rate property increase, calculated as $\varepsilon'(E_0)/\varepsilon'(0)$ for the relative permittivity, is an important indicator for applications, and indicates the relative increase of a specific property. The lowest rate, i.e. more stable ceramics, is achieved in samples sintered in Ar, while the highest rate is reached in an O_2 atmosphere, as shown in Figure 7.14 (a). Moreover, Figure 7.14 (b) shows the slope α of the $\Delta\varepsilon'$ versus E_0 plot calculated for all samples and the piezoelectric d_{33} values.

As can be observed, ceramics sintered in Ar for 2 h exhibit good stability, with a Rayleigh coefficient $\alpha = 0.86 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$, which is lower than the value obtained by Ochoa *et al.* [134] for KNL-NTS ceramics sintered in air, and significantly lower than a typical soft-type PZT piezoelectric material ($\alpha = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ mV}^{-1}$ for Pz27 from Ferroperm S/A [144]). Moreover, ceramics sintered under Ar for 2 h also exhibit a high piezoelectric coefficient. Thus, sintering in an inert atmosphere should be taken into consideration in order to reduce the non-linear response in perovskite piezoceramics, and specifically in KNN systems.

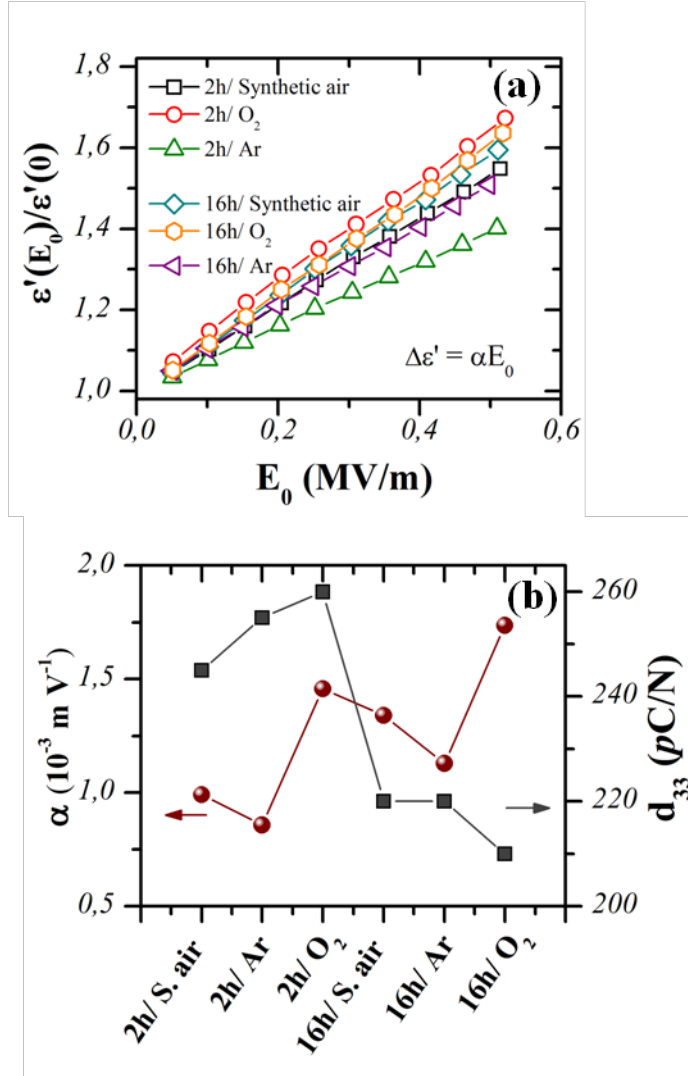


Figure 7.14.: Relative increase of the real permittivity as a function of the electric field amplitude for all ceramics, measured at 1 kHz and at room temperature (a). The slope α , computed from $\Delta\epsilon'$ versus E_0 curves, and piezoelectric coefficient d_{33} as a function of the sintering conditions (b).

7.5. Preparation and Characterization of KNN-based Thin Films

The thin-film processing of piezoelectric materials is necessary for the application of KNN-based materials in many microelectromechanical systems driven by miniaturization and integration [145]. Among several methods used for the fabrication of thin films, chemical solution deposition (CSD) is an effective way of achieving high homogeneity with low temperature fabrication, precise control of chemical composition and low equipment costs [2, 73]. Control over the crystal orientation growth is required to obtain higher piezoelectric and ferroelectric properties.

7.5.1. Synthesis of the Precursor Solution

The precursor solutions of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) and $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.005}]\text{NbO}_3$ (KNN-La) were prepared using Na, K ethoxides, La-acetate and Nb-pentaethoxide. Acetylacetone and 2-methoxyethanol (2-MOE) were used as the chelating agent and solvent, respectively. Due to the high reactivity of the alkaline ethoxides to humidity, the precursor solutions of sodium ethoxide, potassium ethoxide and niobium pentaethoxide were prepared in a glove box.

The raw materials were weighed in stoichiometric amounts and dissolved in 2-MOE. Figure 7.15 shows a schema of the preparation of the precursor solutions to prepare thin films by *spin-coating*. The chelating agent was added together with the Na and K ethoxide solutions, with a stoichiometric relationship of 1:1 with respect to Nb.

The obtained solution is stable in air and can be stored for long periods of time, although it is preferable to store the final solutions under nitrogen at low temperatures in order to increase their stability. Acetylacetone plays an important role in stabilizing the solutions and avoiding possible reactions between alkoxides and water molecules.

In order to determine the pyrolysis and calcination temperatures, the solutions were dried at 150 °C and analysed by thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The results show a total weight loss of $\sim 15\%$, although the main weight loss is due to decomposition reactions of carbonates and a crystallization phenomena; both processes appear as two exothermic peaks, at 400 - 570 °C. At higher temperatures, the weight loss is lower than 2 % and could be related to sodium

and potassium losses, or residual CO_2 [154]. Hence, the pyrolysis and calcination temperatures were established as $350\text{ }^\circ\text{C}$ and $600\text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

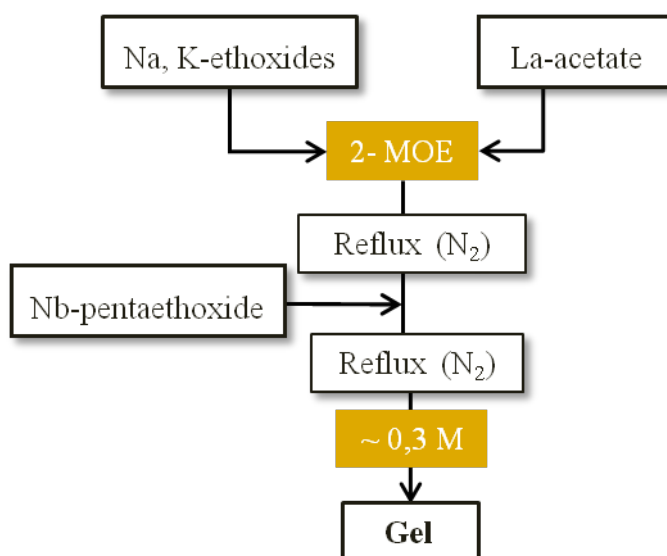


Figure 7.15.: *Schema of the preparation of the precursor solutions of KNN and KNN-La.*

The dried powders were calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ and sintered at $1125\text{ }^\circ\text{C}$ in order to better characterize the KNN and KNN-La powders. The sintered powders were analysed by XRD, and the results show the formation of a single phase with an orthorhombic structure and an $Amm2$ point group for KNN and lanthanum doped-KNN. Moreover, the microstructure of both ceramics, determined by SEM, shows the typical cube-like grains of KNN.

7.5.2. Preparation and Characterization of Thin Films

Once the synthesis of the precursor solutions was established, the solutions were deposited on STO(100) substrates using a *spin-coating* technique. The deposition parameters were optimized in order to obtain homogeneous and crack-free thin films with a thickness of $\sim 400\text{ nm}$.

The deposited thin films were analysed by XRD. Figure 7.16 shows the XRD patterns for KNN (a) and KNN-La (b). Results are plotted on a logarithmic scale in order to better observe the presence of secondary phases or orientations other than the preferred one.

The XRD patterns show the need to add a 20 % excess of Na and K (70/70), when preparing the precursor solutions, in order to avoid the formation of the *TTB* secondary phase, and obtain a highly oriented single phase. The φ – scan and the ω – scan confirm the formation of highly oriented KNN thin films.

The formation of a single phase when adding a 20 % excess of Na and K during the preparation of the precursor solutions was confirmed by Raman spectroscopy.

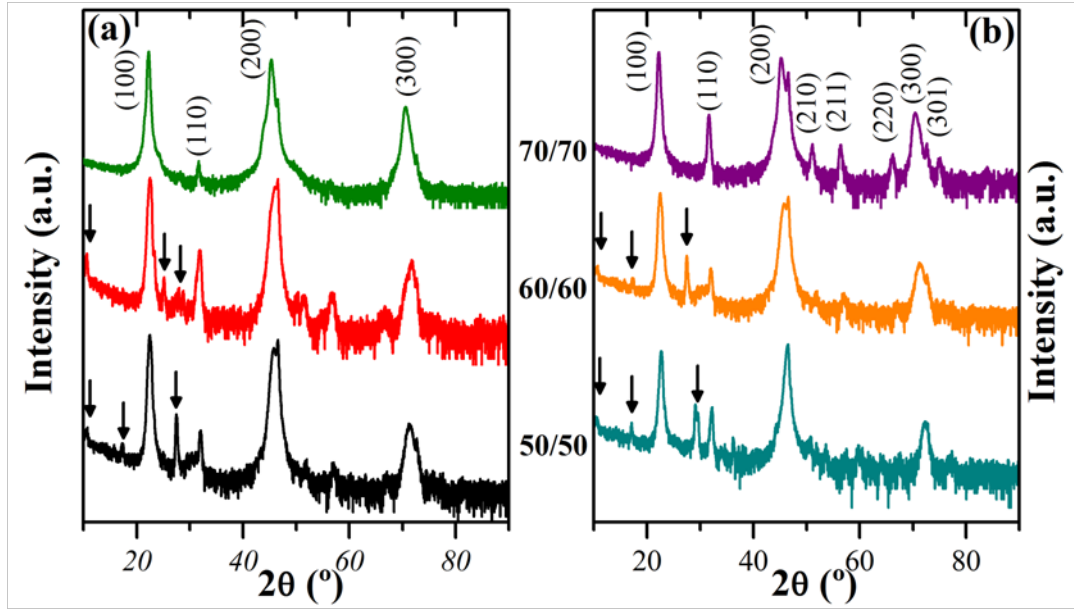


Figure 7.16.: XRD diffraction patterns of KNN(a) and KNN-La (b) thin films deposited on *STO*(100) substrates with different excess of Na/K. Arrows show the presence of the secondary phase, $K_4Nb_6O_{17}$.

The SEM micrographs show two different morphologies: KNN thin films present cube-like grains, while lanthanum-doped KNN films show rounded grains. The transversal section of both thin films shows the formation of thin films that are ~ 500 nm thick.

To analyse the electric and ferroelectric behaviour of KNN and KNN-La thin films, it was necessary to use a conductive substrate like $SrTiO_3$ doped with 0.7% of niobium, since it presents a high conductivity [163]. The same deposition, pyrolysis and calcination conditions were used to obtain KNN and KNN-La thin films deposited on (100)-oriented Nb-doped *STO*; moreover Pt ($100 \mu m \times 100 \mu m$) electrodes were deposited on the film surfaces by *dc sputtering*, as shown in Figure 7.17.

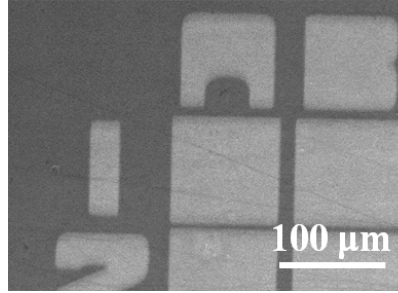


Figure 7.17.: SEM micrograph of KNN-La (70/70) thin film deposited on Nb:STO(100) substrate. The Pt electrodes deposited by dc sputtering can be appreciated.

The leakage current at room temperature of KNN thin films is almost constant, from about 10^{-7} A/cm² up to an applied field of 100 kV/cm, and then increases to 10^{-4} A/cm² at 150 kV/cm. On the other hand, lanthanum-doped KNN films show a lower leakage current (10^{-9} A/cm²) at a low applied field, and this remains nearly constant up to an applied field of 70 kV/cm. The different behaviour observed between KNN and KNN-La thin films could be attributed to the generation of cation vacancies due to the introduction of lanthanum.

The dielectric properties of KNN and KNN-La thin films show the same behaviour when increasing temperature, and while the relative permittivity increases with temperature, the loss tangent decreases. Moreover, lanthanum-doped KNN thin films show higher relative permittivity values than pure KNN films, which are in line with the results obtained for KNN and KNN-La ceramics (see subsection 7.2.1).

The ferroelectric properties of KNN and KNN-La thin films were analysed from 80 to 300 K (Figure 7.18). At room temperature, the prepared thin films present high conductivity. However, at 80 K, both thin films show the typical hysteresis loop of a ferroelectric material, and both films show practically the same behaviour.

Although higher remnant polarization should be expected when doping with lanthanum, as observed with KNN-La ceramics. This different behaviour could be explained by the fact that KNN thin films showed a (100)-oriented structure, while lanthanum-doped films also showed some extra peaks associated with other orientations. Consequently, this study confirms the relationship between the orientation degree and the properties.

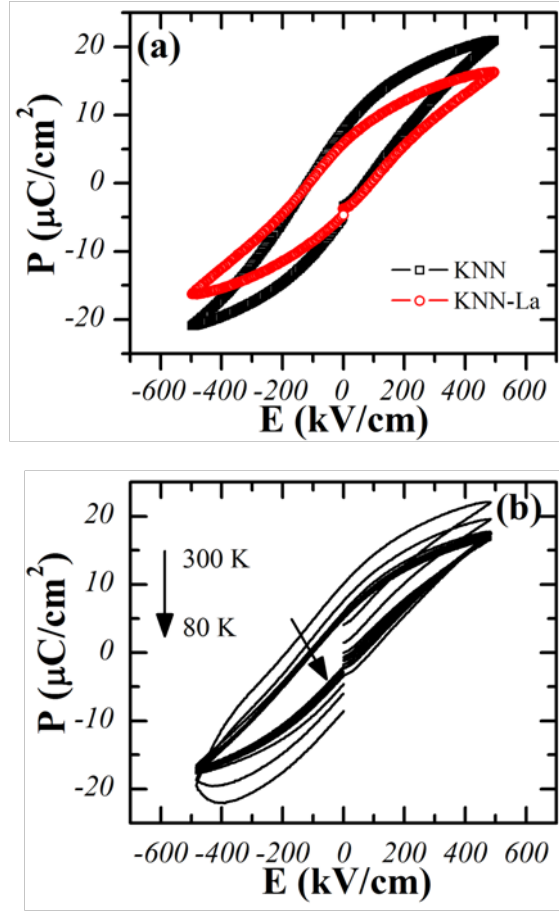


Figure 7.18.: Hysteresis loops of KNN (70/70) and KNN-La (70/70) deposited on Nb:STO(100) substrate, measured at 80 K and 1 kHz (a). Evolution of the hysteresis loops of KNN-La (70/70) as a function of temperature (b).

8. Conclusions and perspectives

The main purpose of the present thesis was to explore various strategies for the development of simple new systems based on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) ceramics, with improved functional properties. The exploration of the different synthetic approaches raised a number of questions that generated valuable results, which are summarized below:

- **The processing** of KNN-based ceramics requires different steps. One essential point in the processing phase is the importance of the reagents, namely their purity and powder characteristics, such as particle size distribution and mean particle size. The pre-treatment of the starting reagents allows the reduction of the calcination temperature 100-200 °C with respect to that reported in the literature. To obtain high density KNN or KNN-based ceramics without using complex sintering methods, each processing step must be optimized. As a result, a reproducible and scalable method has been developed by using a simple and standard processing.
- **The donor doping** effect on $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics depends as much on the type of dopant (lanthanides) as on their concentration. Donor doping not only has an effect on the structure, but more significantly, modifies the microstructure and considerably affects the functional properties of KNN. Lanthanides with lower ionic radii present better ferroelectric and piezoelectric properties than those with higher ionic radii; this feature will be investigated in more detail to gain a better understanding of these effects. It should be noted that with low donor doping amounts, the mean grain size, relative permittivity and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ can be modified greatly.
- **Acceptor dopants** significantly modify the structure and microstructure of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics, although the type of acceptor dopant has a greater effect than the concentration of dopant on the ferroelectric and piezoelectric properties of the material. Doping with Zr^{4+} greatly increases the remnant

polarization, and the piezoelectric constant d_{33} can be increased by 45 % with respect to pure KNN. Further investigations are needed in order to assess the concentration effect of Ti^{4+} or Zr^{4+} on the ferroelectric and piezoelectric properties in KNN ceramics. The piezoelectric and ferroelectric properties of KNN ceramics can be modulated with low amounts of acceptor dopants.

- **Sintering atmosphere** plays an important role in the stability of the functional properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ -based ceramics. While oxidizing atmospheres promote the formation of the secondary phase, *TTB*, a single phase is obtained when sintering under inert atmospheres. Moreover, a highly non-linear response is observed when sintering under O_2 due to the free motion of the domain walls, although a better stability of the dielectric response is obtained by sintering under Ar. Thus, sintering in an inert atmosphere appears to be an additional way of reducing non-linearity in KNN-based ceramics in order to obtain more stable lead-free piezoceramics.
- **The thin-film preparation** of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ and $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.005}]\text{NbO}_3$ was not straightforward, particularly when preparing the precursor solutions. In order to avoid the formation of secondary phases, it is necessary to add 20 % more Na and K in the precursor solutions. The chelating agent stabilizes the precursor solutions, and homogeneous and crack-free thin films can be obtained. This study confirms the relationship between the orientation degree and the electric properties. Actually, better ferroelectric properties are obtained when preparing highly oriented thin films; hence, further research should focus on this aspect. Moreover, the preparation of thin films should also respect the environment, and thus the use of green chemistry methods should be examined. It should be noted that the preparation of thin films by *spin-coating* has been developed during the course of this thesis in the research group *Química de l'Estat Sòlid*, which presented additional challenges that have been fulfilled.

In the last few years, a huge effort has been made to develop new lead-free ceramics and the $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ system has become more complex. However, some aspects related to the synthesis, scalability of the process and environmental aspects have been ignored. Therefore, although lead-free ceramics are currently promising materials due to their excellent piezoelectric properties, which are similar to those of lead-based ceramics, future research on lead-free ceramics should also focus on environmental and scalability aspects.

Bibliografía

- [1] Nava Setter. *Piezoelectric materials in devices*. Ceramics Laboratory, EPFL Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- [2] M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, and K. Salama. Solution-derived textured oxide thin films-a review. *Superconductor Science and Technology*, 19(2):R1, 2006.
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook Jr, and H. Jaffe. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press: London, New York, 1971.
- [4] Sharma Sadhana, Sharma Veena, Paliwal Ritu, and Pracheta. Lead toxicity, oxidative damage and health implications - a review. *International Journal for Biotechnology and Molecular Biology Research*, 2(13):215, 2011.
- [5] M. Shahid, E. Pinelli, and C. Dumat. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 219(0):1, 2012.
- [6] EU – Directive 2002/95/EC: Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Official J. European Union*, 46(L37):19, 2003.
- [7] EU – Directive 2002/96/EC:Waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Official J. European Union*, 46(L37):34, 2003.
- [8] Curie J. and Curie P. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 91:294, 1880.
- [9] Curie J. and Curie P. Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 91:383, 1880.
- [10] Curie J. and Curie P. Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémièdres à faces inclinées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 93:1137, 1881.

- [11] Roozbeh Arshadi and Richard S.C. Cobbold. A pioneer in the development of modern ultrasound: RobertWilliamBoyle (1883-1955). *Ultrasound in Medicine and Biology*, 33(1):3, 2007.
- [12] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6):809, 1954.
- [13] Franz Neuman and Oskar Emil Meyer. *Vorlesungen ušber die Theorie der Elasticitst der festen Košrper und des Lichtašthers*. Leipzig Teubner, 1885.
- [14] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 3(1):393, 1894.
- [15] Wei Li, Dong Su, Jinsong Zhu, and Yening Wang. Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics. *Solid State Communications*, 131(3-4):189, 2004.
- [16] Wada S., Adachi H., Kakemoto H., Chazono H., Mizuno Y., Kishi H., and Tsurumi T. Phase transition behaviors of $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ solid solutions under high direct current bias fields. *Journal of Materials Research*, 17(2):456, 2002.
- [17] Roger H. Mitchell. *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz, 2002.
- [18] Glazer A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section A*, 28(11):3384, 1972.
- [19] Glazer A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A*, 31(6):756, 1975.
- [20] Goldschmidt V.M. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Naturwissenschaften*, 18(47-49):999, 1926.
- [21] Cohen R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358:136, 1992.
- [22] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters*, 74(14):2059, 1999.
- [23] B. Noheda and D. E. Cox. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. *Phase Transitions*, 79(1-2):5, 2006.

- [24] Lonkar C.M., Kharat D.K., Kumar H.H., Prasad Sahab, and Balasubramanian K. Effect of La on piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(1):411, 2013.
- [25] A. Albareda, R. Pérez, J. E. García, D. A. Ochoa, V. Gomis, and J. A. Eiras. Influence of donor and acceptor substitutions on the extrinsic behaviour of PZT piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13):4025, 2007.
- [26] Puthucheri Smitha, Pandey Prashant K., Gajbhiy Namdeo S., Gupta Arti, Singh Anupinder, Chatterjee Ratnamala, and Date Sadgopal K. Microstructural, electrical, and magnetic properties of acceptor-doped nanostructured lead zirconate titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11):3941, 2011.
- [27] Yiping Guo, Ken ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 85(18):4121, 2004.
- [28] Saito Yasuyoshi, Takao Hisaaki, Tani Toshihiko, Nonoyama Tatsuhiko, Takanori Kazumasa, Homma Takahiko, Nagaya Toshiatsu, and Nakamura Masaya. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(0):84, 2004.
- [29] Evelyn Hollenstein, Dragan Damjanovic, and Nava Setter. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15):4093, 2007.
- [30] L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, and J. C. Li. Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 103(8):084116, 2008.
- [31] Fuentes J., Portelles J., Pérez A., Durruthy-Rodríguez M.D., Ostos C., Raymond O., Heiras J., Cruz M.P., and Siqueiros J.M. Structural and dielectric properties of La- and Ti-modified $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *Applied Physics A*, 107(3):733, 2012.
- [32] Zhang Binyu, Wu Jiagang, Cheng Xiaojing, Wang Xiaopeng, Xiao Dingquan, Zhu Jianguo, Wang Xiangjian, and Lou Xiaojie. Lead-free piezoelectrics based on potassium-sodium niobate with giant d_{33} . *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(16):7718, 2013.

- [33] Ye-Jing Dai, Xiao-Wen Zhang, and Ke-Pi Chen. Morphotropic phase boundary and electrical properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, 94(4):042905, 2009.
- [34] Li Y.M., Shen Z.Y., Jiang L., Liao R.H., Wang Z.M., and Hong Y. Microstructure, phase transition, and electrical properties of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ lead-free piezoceramics. *Journal of Electronic Materials*, 41(3):546, 2012.
- [35] J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, and M. Kosec. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. *Solid State Sciences*, 11(2):320, 2009.
- [36] Cho D.H., Ryu M.K., Park S.S., Cho S.Y., Choi J.G., Jang M.S., Kim J.P., and Cho C.R. A study of ferroelectric properties in $Na_xK_{1-x}NbO_3$ ceramic compounds. *Journal of the Korean Physical Society*, 46(1):151, 2005.
- [37] Zhang Bo-Ping, Li Jing-Feng, Wang Ke, and Zhang Hailong. Compositional dependence of piezoelectric properties in $Na_xK_{1-x}NbO_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(5):1605, 2006.
- [38] M. Kosec and D. Kolar. On activated sintering and electrical properties of $NaKNbO_3$. *Materials Research Bulletin*, 10(5):335, 1975.
- [39] Wang Yongli, Damjanovic Dragan, Klein Naama, and Setter Nava. High-temperature instability of Li- and Ta-modified (K,Na) NbO_3 piezoceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6):1962, 2008.
- [40] Jaeger R. E. and Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(5):209, 1962.
- [41] Yong hyun Lee, Jeong ho Cho, Byung ik Kim, and Duck kyun Choi. Piezoelectric properties and densification based on control of volatile mass of potassium and sodium in $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(6):4620, 2008.
- [42] M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, and S. Hirano. Processing and piezoelectric properties of lead-free (K,Na)(Nb,Ta) O_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5):1190, 2005.
- [43] Acker Jérôme, Kungl Hans, and Hoffmann Michael J. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium niobate $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(5):1270, 2010.

- [44] Barbara Malic, Janez Bernard, Janez Holc, Darja Jenko, and Marija Kosec. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12):2707, 2005.
- [45] Pang Xuming, Qiu Jinhao, Zhu Kongjun, and Du Jianzhou. Effect of ZnO on the microstructure and electrical properties of (Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(5):1083, 2012.
- [46] Rubio-Marcos F., Bañares M. A., Romero J. J., and Fernandez J. F. Correlation between the piezoelectric properties and the structure of lead-free KNN-modified ceramics, studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(4):639, 2011.
- [47] Zuo Ruzhong, Rödel Jürgen, Chen Renzheng, and Li Longtu. Sintering and electrical properties of lead-free (Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃ piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6):2010, 2006.
- [48] Yang Song-Ling, Tsai Cheng-Che, Liou Yi-Cheng, Hong Cheng-Shong, Li Bing-Jing, and Chu Sheng-Yuan. Investigation of CuO-doped NKN ceramics with high mechanical quality factor synthesized by a B – Site oxide precursor method. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(3):1011, 2012.
- [49] F. Rubio-Marcos, J.J. Reinoso, X. Vendrell, J.J. Romero, L. Mestres, P. Loret, J.F. Fernández, and P. Marchet. Structure, microstructure and electrical properties of Cu²⁺ doped (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O₃ piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 39(4):4139, 2013.
- [50] J. B. Lim, S. Zhang, J.H. Jeon, and T. R. Shrout. (K, Na)NbO₃-based ceramics for piezoelectric "hard"lead-free materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(5):1218, 2010.
- [51] Jian Fu and Ruzhong Zuo. Polarization reversal and dynamic scaling of (Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃ lead-free ferroelectric ceramics with double hysteresis-like loops. *Journal of Applied Physics*, 112(10):104114, 2012.
- [52] James A.R. and Subrahmanyam J. Processing and structure-property relation of fine-grained PLZT ceramics derived from mechanochemical synthesis. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(7):529, 2006.
- [53] Daojiang Gao, K. W. Kwok, Dunmin Lin, and H. L. W. Chan. Microstructure and electrical properties of La – modified K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(3):035411, 2009.

- [54] Ruzhong Zuo, Min Wang, Bing Ma, Jian Fu, and Tao Li. Sintering and electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics modified with lanthanum and iron oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(3):750, 2009.
- [55] Haiqin Sun, Dengfeng Peng, Xusheng Wang, Mianmian Tang, Qiwei Zhang, and Xi Yao. Green and red emission for $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{:Pr}$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 111(4):046102, 2012.
- [56] Naama Klein, Evelyn Hollenstein, Dragan Damjanovic, H. J. Trodahl, Nava Setter, and Martin Kuball. A study of the phase diagram of $(\text{K, Na, Li})\text{NbO}_3$ determined by dielectric and piezoelectric measurements, and raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 101(8):014112, 2007.
- [57] Saito Yasuyoshi and Takao Hisaaki. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the $(\text{K, Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ solid solution system. *Ferroelectrics*, 338(1):17, 2006.
- [58] Yiping Guo, Ken ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato. $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Letters*, 59(2-3):241, 2005.
- [59] Jian Fu, Ruzhong Zuo, Xiaohui Wang, and Longtu Li. Polymorphic phase transition and enhanced piezoelectric properties of LiTaO_3 -modified $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})(\text{Nb}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):012006, 2009.
- [60] Takehisa Saito, Takahiro Wada, Hideaki Adachi, and Isaku Kanno. Pulsed laser deposition of high-quality $(\text{K, Na})\text{NbO}_3$ thin films on SrTiO_3 substrate using high-density ceramic targets. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(9B):6627, 2004.
- [61] M. Abazari, E. K. Akdoğan, and A. Safari. Dielectric and ferroelectric properties of strain-relieved epitaxial lead-free KNN – LT – LS ferroelectric thin films on SrTiO_3 substrates. *Journal of Applied Physics*, 103(10):104106, 2008.
- [62] M. Abazari, T. Choi, S-W Cheong, and A. Safari. Nanoscale characterization and local piezoelectric properties of lead-free KNN – LT – LS thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(2):025405, 2010.
- [63] Cho Choong-Rae, Grishin Alex, and Moon Byung-Moo. Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films by pulsed laser deposition. *Integrated Ferroelectrics*, 31(1-4):35, 2000.

- [64] M. Abazari and A. Safari. Effects of doping on ferroelectric properties and leakage current behavior of KNN – LT – LS thin films on SrTiO₃ substrate. *Journal of Applied Physics*, 105(9):094101, 2009.
- [65] J. Schwarzkopf and R. Fornari. Epitaxial growth of ferroelectric oxide films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 52(3):159, 2006.
- [66] Kenji Shibata, Fumihito Oka, Akira Nomoto, Tomoyoshi Mishima, and Isaku Kanno. Crystalline structure of highly piezoelectric (K,Na)NbO₃ films deposited by RF magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(12):8909, 2008.
- [67] Kenji Shibata, Fumihito Oka, Akio Ohishi, Tomoyoshi Mishima, and Isaku Kanno. Piezoelectric properties of (K,Na)NbO₃ films deposited by RF magnetron sputtering. *Applied Physics Express*, 1(1):011501, 2008.
- [68] Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, Kazutoshi Watanabe, Akira Nomoto, Fumimasa Horikiri, and Tomoyoshi Mishima. Effect of lattice strain and improvement of the piezoelectric properties of (K,Na)NbO₃ lead-free film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(9):09MA05, 2010.
- [69] K.D. Budd, S.K. Dey, and D.A. Payne. Sol-gel processing of lead titanate (PbTiO₃), lead zirconate (PbZrO₃), PZT, and PLZT thin films. *British Ceramic Proceedings*, 36:107, 1985.
- [70] Otsuki Tatsuo and Arita Koji. Quantum jumps in FeRAM technology and performance. *Integrated Ferroelectrics*, 17(1-4):31, 1997.
- [71] Ramamurthi Sangeeta D. and Payne David A. Structural investigations of prehydrolyzed precursors used in the sol-gel processing of lead titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8):2547, 1990.
- [72] Haas D.E., Birnie D.P. III, Zecchino M.J., and Figueroa J.T. The effect of radial position and spin speed on striation spacing in spin on glass coatings. *Journal of Materials Science Letters*, 20(19):1763, 2001.
- [73] Robert W. Schwartz, Theodor Schneller, and Rainer Waser. Chemical solution deposition of electronic oxide films. *Comptes Rendus Chimie*, 7(5):433, 2004.
- [74] Yoshifumi Nakashima, Wataru Sakamoto, Tetsuo Shimura, and Toshinobu Yogo. Chemical processing and characterization of ferroelectric (K,Na)NbO₃ thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(10B):6971, 2007.

-
- [75] C. W. Ahn, S. Y. Lee, H. J. Lee, A. Ullah, J. S. Bae, E. D. Jeong, J. S. Choi, B. H. Park, and I. W. Kim. The effect of K and Na excess on the ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(21):215304, 2009.
- [76] Yoshifumi Nakashima, Wataru Sakamoto, and Toshinobu Yogo. Processing of highly oriented (K,Na) NbO_3 thin films using a tailored metal-alkoxide precursor solution. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(14):2497, 2011.
- [77] Wang Lingyan, Ren Wei, Yao Kui, Goh Phoi Chin, Shi Peng, Wu Xiaoqing, and Yao Xi. Effect of pyrolysis temperature on $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ thick films derived from polyvinylpyrrolidone-modified chemical solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(11):3686, 2010.
- [78] Phoi Chin Goh, Kui Yao, and Zhong Chen. Lead-free piezoelectric ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 thin films derived from chemical solution modified with stabilizing agents. *Applied Physics Letters*, 97(3):102901, 2010.
- [79] Phoi Chin Goh, Kui Yao, and Zhong Chen. Lithium diffusion in (Li, K, Na) NbO_3 piezoelectric thin films and the resulting approach for enhanced performance properties. *Applied Physics Letters*, 99(9):092902, 2011.
- [80] Qi Yu, Jing-Feng Li, Zhi-Xiang Zhu, Ying Xu, and Qing-Ming Wang. Shift of morphotropic phase boundary in high-performance [111]-oriented epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 112(1):014102, 2012.
- [81] Lingyan Wang, Wei Ren, Peng Shi, Xiaofeng Chen, Xiaoqing Wu, and Xi Yao. Enhanced ferroelectric properties in Mn-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films derived from chemical solution deposition. *Applied Physics Letters*, 97(7):072902, 2010.
- [82] N. Li, W.L. Li, L.D. Wang, D. Xu, Q.G. Chi, and W.D. Fei. Improved leakage property and reduced crystallization temperature by V_2O_5 seed layer in $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{NbO}_3$ thin films derived from chemical solution deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 552(0):269, 2013.
- [83] P. Vousden. A study of the unit-cell dimensions and symmetry of certain ferroelectric compounds of niobium and tantalum at room temperature. *Acta Crystallographica*, 4(7):373, 1951.
- [84] A. Reisman and F. Holtzberg. Phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ by the method of differential thermal analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 77(8):2115, 1955.

- [85] S. Triebwasser A. Reisman, F. Holtzberg and M. Berkenblit. Preparation of pure potassium metaniobate. *Journal of the American Chemical Society*, 78:719, 1956.
- [86] L. Egerton and D. M. Dillon. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(9):438, 1959.
- [87] Daijun Liu, Hongliang Du, Fusheng Tang, Fa Luo, Dongmei Zhu, and Wancheng Zhou. Effect of heating rate on the structure evolution of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Electroceramics*, 20(2):107, 2008.
- [88] Nader Marandian Hagh, B. Jadidian, and A. Safari. Property-processing relationship in lead-free $(K, Na, Li)NbO_3$ -solid solution system. *Journal of Electroceramics*, 18(3-4):339, 2007.
- [89] Bowen P. Particle size distribution measurement from millimeters to nanometers and from rods to platelets. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(5):631, 2002.
- [90] R. Saez-Puche and P. Caro. *Rare earths*. Editorial Complutense, S.A., 1998.
- [91] T. Rojac, M. Kosec, P. Segedin, B. Malic, and J. Holc. The formation of a carbonate complex during the mechanochemical treatment of a $Na_2CO_3 - Nb_2O_5$ mixture. *Solid State Ionics*, 177(33-34):2987, 2006.
- [92] Pavan K. Heda, David Dollimore, Kenneth S. Alexander, Dun Chen, Emmeline Law, and Paul Bicknell. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*, 255(0):255, 1995.
- [93] In-Young Kang, In-Tae Seo, Yu-Joung Cha, Jae-Hong Choi, Sahn Nahm, Tae-Hyun Sung, and Jong-Hoo Paik. Low temperature sintering of ZnO and MnO_2 -added $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10):2381, 2012.
- [94] Zupei Yang, Yunfei Chang, Bing Liu, and Lingling Wei. Effects of composition on phase structure, microstructure and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ - $LiSbO_3$ ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 432(1-2):292, 2006.

-
- [95] Jenko Darja, Bencan Andreja, Malic Barbara, Holc Janez, and Kosec Marija. Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics. *Microscopy and Microanalysis*, 11(6):572, 2005.
- [96] James S. Reed. *Principles of Ceramics Processing*. John Wiley and Sons., 2nd edition, 1995.
- [97] Durruthy-Rodríguez M.D., Pérez-Fernández L.D., Peláiz-Barranco A., and Calderón-Piñar F. Structural and dielectric characteristics of donor dopants in A and B places of perovskite ceramic PZT 54/46. *Applied Physics A*, 2(95):423, 2009.
- [98] Radhapiyari Laishram, O.P. Thakur, D.K. Bhattacharya, and Harsh. Dielectric and piezoelectric properties of La doped lead zinc niobate lead zirconium titanate ceramics prepared from mechano chemically activated powders. *Materials Science and Engineering: B*, 172(2):172, 2010.
- [99] Li Tao, Liu Jingsong, Li Huiqin, and Xu Youchao. Dielectric behavior and raman spectra of lanthanum-doped lead magnesium niobate ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22(8):1188, 2011.
- [100] Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West. Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, 86(11):6355, 1999.
- [101] X. Diez-Betriu, J.E. Garcia, C. Ostos, A.U. Boya, D.A. Ochoa, L. Mestres, and R. Perez. Phase transition characteristics and dielectric properties of rare-earth (La, Pr, Nd, Gd) doped $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.09}\text{Ti}_{0.91})\text{O}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3):493, 2011.
- [102] Wang X.X., Chan H.L.W., and Choy C.L. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics with simultaneous addition of CeO_2 and La_2O_3 . *Applied Physics A*, 80(2):333, 2005.
- [103] Gao Daojiang, Kwok K.W., Lin Dunmin, and Chan H.L.W. Microstructure, electrical properties of CeO_2 -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Science*, 44(10):2466, 2009.
- [104] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(2):55, 1993.
- [105] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751, 1976.

- [106] Last J. T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physcial Review*, 105(6):1740, 1957.
- [107] Hu L. J., Chang Y. H., Hu M. L., Chang M. W., and Tse W. S. Effect of doping on the raman modes in MgO-doped lithium niobate crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(6):333, 1991.
- [108] Ken ichi Kakimoto, Koichiro Akao, Yiping Guo, and Hitoshi Ohsato. Raman scattering study of piezoelectric $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(9B):7064, 2005.
- [109] Debnath Tapas, Roy SubrataChandra, Rüscher Claus H., and Hussain Altaf. Synthesis and characterization of niobium-doped potassium tetragonal tungsten bronzes, $\text{K}_x\text{Nb}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$. *Journal of Materials Science*, 44(1):179, 2009.
- [110] Jehng Jih Mirn and Wachs Israel E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, 3(1):100, 1990.
- [111] Mak C.L., Lai B., and Wong K.H. Fabrication and characterization of sol-gel derived potassium sodium strontium barium niobate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 18(3):225, 2000.
- [112] Cahn J. W. and Fullman R. L. Use of lineal analysis to obtain particle-size distribution functions in opaque samples. *Journal of Metals*, 8:610, 1956.
- [113] Barbara Malic, Janez Bernard, Andreja Bencan, and Marija Kosec. Influence of zirconia addition on the microstructure of $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(6):1191, 2005.
- [114] Lee Hwack Joo, Ryu Hyun, Bae Moon-Sub, Cho Yang Koo, and Nahm Sahn. Transmission electron microscopy microstructure of $0.95(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11):3529, 2006.
- [115] K. Uchino and S. Nomura. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*, 44(3):55, 1982.
- [116] Zeng X., Ding A. L., Deng G. C., Liu T., and Zheng X. S. Effects of lanthanum doping on the dielectric, piezoelectric properties and defect mechanism of PZN-PZT ceramics prepared by hot pressing. *Physica Status Solidi (a)*, 202(9):1854, 2005.
- [117] Haertling Gene H. Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4):797, 1999.

-
- [118] Sahoo Benudhar and Panda PrasantaKumar. Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT. *Journal of Advanced Ceramics*, 2(1):37, 2013.
- [119] L. Dunmin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan. Piezoelectric and ferroelectric properties of Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(4):045401, 2008.
- [120] M. R. Saeri, A. Barzegar, and H. Ahmadi Moghadam. Investigation of nano particle additives on lithium doped KNN lead free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 37(8):3083, 2011.
- [121] Z. Li, G. Xu, Y. Li, A. Sun, L. Duan, J. Jiang, and P. Cui. Dielectric and piezoelectric properties of ZnO and SnO_2 co-doping $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, 405(1):296, 2010.
- [122] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez. Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14):3045, 2009.
- [123] D. Lin, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan. Structure, dielectric, and piezoelectric properties of CuO-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Applied Physics*, 102(7):074113, 2007.
- [124] S. Zhang, J. Bong Lim, H. J. Lee, and T. R. Shrout. Characterization of hard piezoelectric lead-free ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 56(8):1523, 2009.
- [125] S. Takahashi. Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 41(1):143, 1982.
- [126] S.M. Ke, H.T. Huang, H.Q. Fan, H.K. Lee, L.M. Zhou, and Y.W. Mai. Antiferroelectric-like properties and enhanced polarization of Cu-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics. *Applied Physics Letters*, 101(8):082901, 2012.
- [127] J.A. Baier-Saip, E. Ramos-Moor, and A.L. Cabrera. Raman study of phase transitions in KNbO_3 . *Solid State Communications*, 135(1):367, 2005.
- [128] Seung-Ho Park, Cheol-Woo Ahn, Sahn Nahm, and Jae-Sung Song. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(8B):L1072, 2004.

- [129] Georgii Anatol'evich Smolenskii. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. *Journal of the Physical Society of Japan, Supplement*, 28(1):26, 1970.
- [130] Yiping Guo, Ken ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato. Ferroelectric-relaxor behavior of $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{NbO}_3$ -based ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(11):1831, 2004.
- [131] J.F. Fernández, C. Moure, M. Villegas, P. Durán, M. Kosec, and G. Drazic. Compositional fluctuations and properties of fine-grained acceptor-doped PZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(12):1695, 1998.
- [132] Sambit K. Saha and Dinesh C. Agrawal. Composition fluctuations and their influence on the properties of lead zirconate titanate ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(9):1424, 1992.
- [133] Safari A., Abazari M., Kerman K., Marandian-Hagh N., and Akdogan E.K. $(\text{K}_{0,44}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,84}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,06})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 56(8):1586, 2009.
- [134] D A Ochoa, J E García, R Pérez, V Gomis, A Albareda, F Rubio-Marcos, and J F Fernández. Extrinsic contribution and non-linear response in lead-free KNN-modified piezoceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(2):025402, 2009.
- [135] F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.S. Martín-Gonzalez, and J.F. Fernández. Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(13):2763, 2010.
- [136] F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, and J.F. Fernández. Effect of the temperature on the synthesis of $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ -modified nanoparticles by solid state reaction route. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(7):2495, 2010.
- [137] John G. Fisher and Suk-Joong L. Kang. Microstructural changes in $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered in various atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12):2581, 2009.
- [138] X.Vendrell and L. Mestres. Optimization of the sintering conditions of the $[(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{(1-x)}\text{Li}_x]\text{NbO}_3$ system. *Physics Procedia*, 8(0):57, 2010.
- [139] Rubio-Marcos F., Navarro-Rojero M.G., Romero J.J., Marchet P., and Fernandez J.F. Piezoceramics properties as a function of the structure in the system

- (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O₃. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 56(9):1835, 2009.
- [140] E. Irle, R. Blachnik, and B. Gather. The phase diagrams of Na₂O and K₂O with Nb₂O₅ and the ternary system Nb₂O₅-Na₂O-Yb₂O₃. *Thermochimica Acta*, 179(0):157, 1991.
- [141] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, and J.F. Fernandez. Sintering and properties of lead-free (K, Na, Li)(Nb, Ta, Sb)O₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13):4125, 2007.
- [142] Zhen Yuhua and Li Jing-Feng. Abnormal grain growth and new core-shell structure in (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11):3496, 2007.
- [143] Dragan Damjanovic. Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 82(4):1788, 1997.
- [144] J E García, R Pérez, and A Albareda. High electric field measurement of dielectric constant and losses of ferroelectric ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(22):3279, 2001.
- [145] Trolier-McKinstry S. and Muralt P. Thin film piezoelectrics for MEMS. *Thin Solid Films*, 12(1-2):7, 2004.
- [146] Choong-Rae Cho and Alex Grishin. Self-assembling ferroelectric Na_{0,5}K_{0,5}NbO₃ thin films by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 75(2):268, 1999.
- [147] Kang Lee-Seung, Kim Bo-Yun, Seo In-Tae, Seong Tae-Geun, Kim Jin-Seong, Sun Jong-Woo, Paik Dong-Soo, Hwang Inrok, Park Bae Ho, and Nahm Sahn. Growth behavior and electrical properties of a (Na_{0,5}K_{0,5})NbO₃ thin film deposited on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using RF Magnetron sputtering. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(7):1970, 2011.
- [148] Kenji Shibata, Kazufumi Suenaga, Kazutoshi Watanabe, Fumimasa Horikiri, Akira Nomoto, and Tomoyoshi Mishima. Improvement of piezoelectric properties of (K, Na)NbO₃ films deposited by sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(4):041503, 2011.
- [149] Klissurska Radosveta D., Brooks Keith G., Reaney Ian M., Pawlaczyk Cezlaw, Kosec Marija, and Setter Nava. Effect of Nb doping on the microstructure

- of sol-gel-derived PZT thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(6):1513, 1995.
- [150] Kupec Alja, Malic Barbara, Tellier Jenny, Tchernychova Elena, Glinsek Sebastjan, and Kosec Marija. Lead-free ferroelectric potassium sodium niobate thin films from solution: Composition and structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2):515, 2012.
- [151] Jiagang Wu and John Wang. Phase transitions and electrical behavior of lead-free $(K_{0.50}Na_{0.50})NbO_3$ thin film. *Journal of Applied Physics*, 106(6):066101, 2009.
- [152] Anirban Chowdhury, Jonathan Bould, Michael G.S. Londesborough, and Steven J. Milne. The effect of refluxing on the alkoxide-based sodium potassium niobate sol-gel system: Thermal and spectroscopic studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2):317, 2011.
- [153] Qi Yu, Jing-Feng Li, Wei Sun, Zhen Zhou, Ying Xu, Zhen-Kun Xie, Feng-Ping Lai, and Qing-Ming Wang. Electrical properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films grown on Nb : $SrTiO_3$ single-crystalline substrates with different crystallographic orientations. *Journal of Applied Physics*, 113(2):024101, 2013.
- [154] A. Chowdhury, J. Bould, M. G. S. Londesborough, E. Vecerníková, and S. J. Milne. Evidence of phase heterogeneity in sol-gel $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ system. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1):159, 2010.
- [155] Chang Won Ahn, Euh Duck Jeong, Sun Young Lee, Hai Joon Lee, Sun Hee Kang, and Ill Won Kimi. Enhanced ferroelectric properties of $LiNbO_3$ substituted $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ lead-free thin films grown by chemical solution deposition. *Applied Physics Letters*, 93(21):212905, 2008.
- [156] Kiyotaka Tanaka, Hiromi Hayashi, Ken ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato, and Takashi Iijima. Effect of (Na, K)-excess precursor solutions on alkoxy-derived (Na, K) NbO_3 powders and thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(10B):6964, 2007.
- [157] Kiyotaka Tanaka, Ken ichi Kakimoto, and Hitoshi Ohsato. Fabrication of highly oriented lead-free (Na, K) NbO_3 thin films at low temperature by sol-gel process. *Journal of Crystal Growth*, 294(2):209, 2006.
- [158] Alexander A. Demkov and Alexandra Navrotsky. *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics*. Springer, 2006.

-
- [159] Manoj K. Singh, Hyun M. Jang, Sangwoo Ryu, and Moon-Ho Jo. Polarized raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Applied Physics Letters*, 88(4):042907, 2006.
- [160] Chang Won Ahn, Hak-In Hwang, Kwang Sei Lee, Byung Moon Jin, Sungmin Park, Gwangseo Park, Doohee Yoon, Hyeonsik Cheong, Hai Joon Lee, and Ill Won Kim. Raman spectra study of K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ ferroelectric thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(9):095801, 2010.
- [161] Kang Chiwon, Park Jung-Hyun, Shen Dongna, Ahn Hosang, Park Minseo, and Kim Dong-Joo. Growth and characterization of (K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ thin films by a sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58(1):85, 2011.
- [162] Fengping Lai, Jing-Feng Li, Zhi-Xiang Zhu, and Ying Xu. Influence of Li content on electrical properties of highly piezoelectric (Li,K,Na)NbO₃ thin films prepared by sol-gel processing. *Journal of Applied Physics*, 106(6):064101, 2009.
- [163] Ohta Shingo, Nomura Takashi, Ohta Hiromichi, and Koumoto Kunihito. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- or Nb-doped SrTiO₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 97(3):034106, 2005.
- [164] Jin Soo Kim, Sun Young Lee, Chang Won Ahn, Hak In Hwang, Hai Joon Lee, Se Hwan Bae, and Ill Won Kim. Leakage current characteristics of lead-free K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃ ferroelectric thin films with (K, Na) excess and Li substitution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(9):095805, 2010.
- [165] Xin Yan, Wei Ren, Xiaoqing Wu, Peng Shi, and Xi Yao. Lead-free (K, Na)NbO₃ ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(1):129, 2010.
- [166] Sun Young Lee, Jin Soo Kim, Chang Won Ahn, Hak In Hwang, and Ill Won Kim. Impedance spectroscopy and relaxation phenomena of (Na, K) excess Na_{0,5}K_{0,5}NbO₃ thin films grown by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 519(2):947, 2010.
- [167] Peng Ye, Guolei Liu, Shumin He, Mu Cao, Shishou Kang, Yanxue Chen, Shishen Yan, and Liangmo Mei. Effects of oxygen ambient on dielectric and ferroelectric properties of lead free Li_x(K_{0,5}Na_{0,5})_(1-x)NbO₃ thin films derived from chemical solution deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 554(0):400, 2013.

- [168] Yoichi Kizaki, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama. Defect control for low leakage current in $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ single crystals. *Applied Physics Letters*, 89(14):142910, 2006.

A. Técnicas experimentales

Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural de las muestras en polvo a temperatura ambiente se llevó a cabo en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona mediante un difractómetro *PANalytical X'Pert PRO MPD alpha1* en geometría Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ con un monocromador primario de Ge (111) y detector *X'Celerator*. La radiación utilizada fue $K_{\alpha 1}$ del cobre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$), con una potencia de trabajo de 45 kV y 40 mA. Se hicieron barridos de $\theta/2\theta$ de 4 a $80^\circ 2\theta$, con un paso de $0,017^\circ 2\theta$ y un tiempo de medida de 50 segundos por paso.

La caracterización de las muestras en polvo a alta temperatura se llevó a cabo en el *Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides* perteneciente a la École Centrale de Paris, mediante un difractómetro de doble eje con simetría Bragg-Brentano. La radiación utilizada fue K_{α} del cobre ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$). El control de temperatura se realizó mediante un horno desde 30°C hasta 500°C , con una estabilidad térmica de $\pm 1^\circ \text{C}$.

El análisis de las capas delgadas se realizó en un difractómetro de cuatro círculos *PANalytical X'Pert PRO MRD*, ubicado en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona. Se utilizó un goniómetro *PANalytical PW3050/65* y un colimador de láminas paralelas. La radiación utilizada fue K_{α} del cobre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5419 \text{ \AA}$).

El tratamiento de los datos se ha realizado mediante el programa *X'Pert Highscore Plus* de *PANalytical*, mientras que la designación de los índices de Miller y el cálculo de los parámetros de celda se llevó a cabo utilizando el paquete de programas *FullProf*¹.

¹J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Physica B: Condensed Matter* (1993), 55.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de los compuestos analizados han sido obtenidos mediante un equipo *FTIR Nicolet* modelo *IMPACT 400*, con una resolución de 2 cm^{-1} , en intervalo de frecuencias de 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , del *Departamento de Química Inorgánica* de la *Universitat de Barcelona*. Los datos obtenidos se trataron mediante el programa *OMNIC 1.1*. Para la realización de las medidas se prepararon pastillas formadas por cada una de las muestras y KBr.

Espectroscopia Raman

La caracterización estructural mediante espectroscopia Raman a temperatura ambiente se realizó en los *Centres Científics i Tecnològics* de la *Universitat de Barcelona*, utilizando un espectrómetro dispersivo *Jobin-Yvon LabRam HR 800*, con un detector CCD refrigerado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la excitación de las muestras se utilizó un láser de Ar a 532 nm . El sistema lleva acoplado un microscopio óptico *Olympus BXFM*.

La caracterización mediante espectroscopia Raman a alta temperatura se realizó en *Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides* perteneciente a la *École Centrale de Paris*, mediante el equipo Labram (Horiba), utilizando un láser de Ne-He a $632,8\text{ nm}$. Para la adquisición de los espectros Raman en función de la temperatura, desde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se empleó una celda modelo Linkam con una estabilidad térmica de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La adquisición de espectros consistió, normalmente, en 5 o más acumulaciones, en función de la muestra, de 10 segundos y en un intervalo de medida entre 100 y 1200 cm^{-1} .

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La caracterización microestructural de todas las cerámicas preparadas se llevó a cabo mediante un microscopio *JEOL JSM-840* que lleva acoplado un analizador de EDS *AN-1000 EDX*, las muestras fueron recubiertas con una capa conductora de oro mediante *sputtering*.

Para el análisis superficial de las capas delgadas se utilizó un microscopio *FE-SEM Hitachi 54100* con la finalidad de alcanzar magnificaciones de hasta 5 nm. En todos los casos las micrografías se realizaron en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona.

Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El análisis microestructural mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se realizó en el *Centro de Microscopía Electrónica* de la Universidad Complutense de Madrid. La preparación de las muestras se realizó moliendo una pequeña cantidad de éstas en un mortero de ágata, acto seguido se dispersaron en n-butanol mediante ultrasonidos y se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro.

La difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se llevaron a cabo mediante un microscopio *JEOL 3000F* con una resolución límite de $\approx 1,1 \text{ \AA}$. Las transformadas rápidas de Fourier (FFT) de las imágenes de HRTEM se realizaron mediante el paquete de programas *Digital Micrograph*. Las imágenes experimentales de HRTEM se compararon con imágenes simuladas mediante el programa *MacTempas*. Las simulaciones se realizaron teniendo en cuenta los parámetros estructurales obtenidos mediante DRX, los parámetros del microscopio como el voltaje utilizado (300 kV) y el coeficiente de aberración esférica (0,6 mm), y los parámetros propios de la muestra, como el eje de zona y el grosor. Los parámetros como el desenfoque (f) y el grosor de la muestra (t) se optimizaron mediante el acuerdo entre la simulación y los datos obtenidos.

Microscopia atómica de fuerzas atómicas (AFM)

El análisis topográfico de las capas delgadas preparadas se realizó en el grupo de *Caracterització Elèctrica de Materials i Dispositius* de la Universitat Politècnica de Catalunya, mediante un microscopio *Nanoscope IIIa*. Se utilizaron puntas *Nanosensor* de Si en un barrido tipo *Typing Mode*. Las imágenes se analizaron estadísticamente utilizando el programa *Nanoscope*.

Microsonda electrónica (EPMA)

El análisis mediante microanálisis de rayos X con una sonda de electrones (EPMA) de las capas obtenidas, se realizó en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona, mediante un microscopio *Cameca SX-50* acoplado a un analizador de WDS. Las muestras fueron recubiertas con una capa conductora de carbono mediante *sputtering*. En todos los casos, se realizaron un total de 10 análisis en cada una de las muestras.

Análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial (ATG-ATD) y calorimetría diferencia de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial de las muestras obtenidas mediante reacción en estado sólido y mediante sol-gel se analizaron en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona, mediante el equipo *TGA-sDTA 851e/SF/1100* (Mettler Toledo), desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo un flujo de N₂. Las muestras fueron depositadas sobre crisoles de platino y se empleó alúmina (α - Al₂O₃) calcinada como material de referencia.

Las muestras cerámicas basadas en el KNN se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) mediante un equipo *Seiko*, ubicado en los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona. El intervalo de temperaturas utilizado fue desde temperatura ambiente hasta 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

Dilatometría

Mediante la técnica de dilatometría se analizaron las contracciones lineales de las cerámicas en función de la temperatura, para tal efecto, se utilizó un equipo *SETARAM TMA*, modelo *Setsys 16/18*, ubicado en el *Instituto de Cerámica y Vidrio*. Este equipo permite trabajar en un intervalo de temperaturas de 25 °C hasta 1600 °C, con una precisión en la medida de 0,01 μ m. Los ensayos se realizaron a velocidad de contracción constante de 0,05 %/min.

Granulometría

El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula de los polvos cerámicos obtenidos, se analizaron mediante un analizador de pulso láser *LS 13 320 MW*, de *Beckam Coulter*, de los *Centres Científics i Tecnològics* de la Universitat de Barcelona. Este equipo emplea una fuente de láser de estado sólido ($\lambda = 780$ nm) y permite determinar el tamaño de partícula en un intervalo de $0,017 \mu\text{m}$ hasta $2000 \mu\text{m}$. Las muestras fueron previamente dispersadas en acetona y, fueron sometidas a ultrasonidos durante 15 minutos. El análisis de los resultados obtenidos se llevó a cabo mediante el propio programa del equipo.

Medidas dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas

Para analizar las respuesta dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de las cerámicas preparadas, fue necesario depositar una capa conductora de oro, mediante *sputtering*, en las dos superficies plano-paralelas de las pastillas en forma de disco.

Las propiedades dieléctricas de las cerámicas se midieron utilizando un analizador de impedancias de precisión *Frequency Analyser HP 4192A*. Este equipo permite realizar un barrido de frecuencias en un intervalo de frecuencias de 5 Hz hasta 13 MHz. El equipo se ha dotado de una celda de medidas que permite trabajar en un intervalo de temperaturas de 20°C hasta 700°C , y bajo atmósfera controlada.

Las propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y la respuesta no lineal de las cerámicas, a temperatura ambiente, se midieron en colaboración con el grupo de *Caracterització Elèctrica de Materials i Dispositius* de la Universitat Politècnica de Catalunya. Para analizar las propiedades ferroeléctricas se utilizó un circuito *Sawyer-Tower* modificado (*Automated PE loop tracer, Marine India Elect.*). Para analizar las propiedades piezoeléctricas, las muestras se sometieron a un campo eléctrico de corriente continua de 40 kV/cm , durante 30 minutos a 80°C . La constante piezoeléctrica d_{31} y el factor de acoplamiento electromecánico k_p se obtuvieron utilizando el método de resonancia y a partir de la frecuencia resonante y de la frecuencia antirresonante². Para determinar la constante piezoeléctrica d_{33} , a temperatura ambiente, se utilizó un equipo *YE2730A*, de *APC International*. La respuesta no lineal de la permitividad en función del campo eléctrico aplicado se midió a 1 kHz y a temperatura ambiente,

²IEEE, "Standards on Piezoelectricity", The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York (Std. 176-1978).

para tal efecto se utilizó un puente comparador de la capacitancia especialmente diseñado para este tipo de mediciones.

Las medidas eléctricas de las capas delgadas se realizaron en el grupo de *Materiales Avanzados* del *Centro de Nanociencias y Nanotecnología* de la Universidad Nacional Autónoma de México, en Ensenada. Para determinar todas las medidas se utilizó una micro-estación de medidas tipo *CPX-VF* de *Lakeshore*. Las propiedades ferroe-léctricas y la corriente de fuga se analizaron mediante una unidad *Precision LC* de *Radiant Technologies*, mientras que para evaluar la capacidad y las pérdidas dieléctricas se empleó el equipo *E4980A Precision LCR Meter* de *Agilent*. Las medidas se realizaron en un intervalo de temperaturas de 80 K hasta 400 K.